

NOUVELLES CONDITIONS
DE LA
DÉCOMPOSITION DES DIAZOS
POUR LA
FORMATION DES DÉRIVÉS INDAZOLIQUES

THÈSE
PRÉSENTÉE À
LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITÉ DE BÂLE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PAR
PAUL JELENSPERGER
de Mulhouse (Alsace).

BÂLE
IMPRIMERIE EMILE BIRKHÄUSER
1898

NOUVELLES CONDITIONS
DE LA
DÉCOMPOSITION DES DIAZOS
POUR LA
FORMATION DES DÉRIVÉS INDAZOLIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE À

LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE BÂLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

PAUL JELENSPERGER

de Mulhouse (Alsace).



BÂLE

IMPRIMERIE EMILE BIRKHÄUSER

1898



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES CHERS PARENTS

Ce travail a été exécuté au laboratoire de l'Ecole de Chimie de Mulhouse, dans le courant de l'année 1897, sous la direction de M. Noelting.

Je remercie mon cher et vénéré professeur des bons conseils qu'il a bien voulu me donner durant tout ce temps, et le prie d'accepter mes sentiments de vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté pendant le cours de mes études.

NOUVELLES CONDITIONS

DE LA

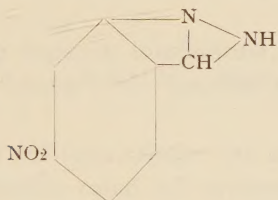
DÉCOMPOSITION DES DIAZOS

POUR LA

FORMATION DES DÉRIVÉS INDAZOLIQUES

1. Introduction.

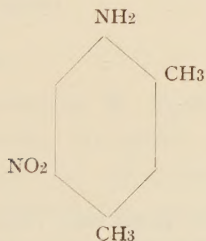
Par décomposition à chaud du dérivé diazoïque de la nitro-o-toluidine fusible à 107° en solution aqueuse, MM. Witt Nœlting et Grandmougin ¹⁾ avaient obtenu le nitroindazol:



F. P. : 181°

à côté du nitrocrésol correspondant (F. P. : 118°).²⁾

La réaction pouvait s'étendre à d'autre bases nitrées, dérivant de l'orthotoluidine, mais M. Grandmougin ne put obtenir les dérivés indazoliques de la nitro-m-xylidine



fusible à 123°

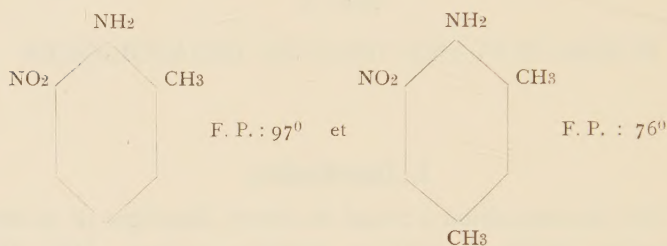
¹⁾ B. XXIII, 3635; «Sur un nouveau mode de formation de dérivés indazoliques» par E. Grandmougin, Bâle 1891.

²⁾ O. Mischel et E. Grandmougin. B. XXVI, 2351.

et de la p-nitro-o-toluidine fusible à 128°—129° (position du nitro différente des deux autres nitramines).

Dans le cas de la nitro-o-toluidine fusible à 91,5°, M. Ullmann¹⁾ constata qu'il ne se forme que le nitrocrésol. L'ortho-toluidine²⁾ elle-même ne fournit que l'orthocrésol.

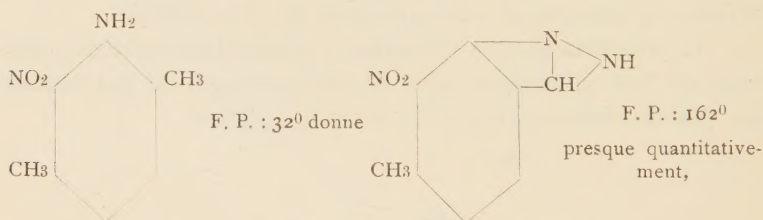
M. Lorbeer³⁾ soumit à cette réaction les bases suivantes :



ayant toutes deux le groupe nitro en ortho vis-à-vis du groupe amido.

La première fournit le nitroindazol presque quantitativement, la seconde donne un mélange de l'indazol et du crésylol.

M. Gurwitsch⁴⁾ continua ces essais, voici les résultats de ses recherches en ce qui concerne les bases nitrées :



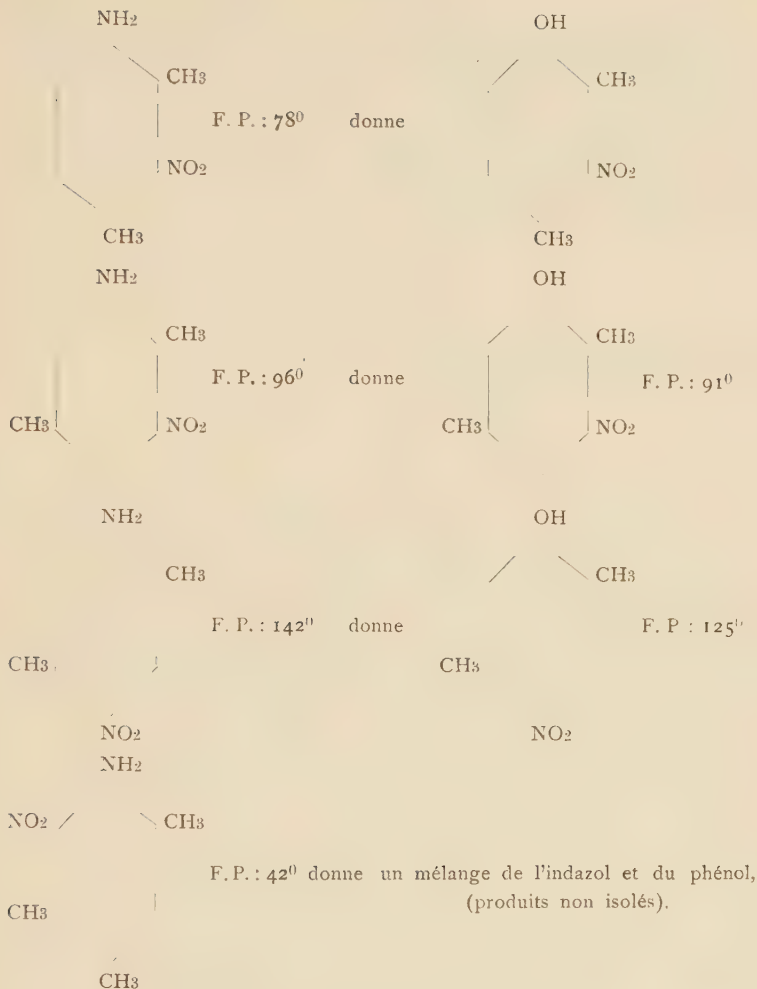
¹⁾ B. XVII, 1961.

²⁾ Thèse E. Grandmougin p. 14.

³⁾ Les résultats de ses travaux ont été perdus dans l'incendie du laboratoire privé de M. Noëlting, le 23 Juin 1897, de même que tout ce travail.

Il a été refait, à l'exception de quelques analyses, dont les résultats étaient bons et de quelques préparations sans importance.

⁴⁾ Inaug.-Dissertation. Basel 1895.

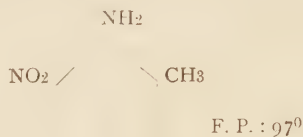


Le travail de M. Epstein¹⁾ sur les indazols contient des bases bromées, ou nitrées et bromées en même temps; ne nous occupant ici spécialement que des bases nitrées, nous ne mentionnerons pas ses expériences.

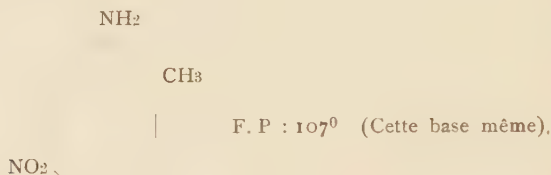
Il résulte des recherches décrites que sur onze nitramines étudiées, cinq seulement fournissent les dérivés indazoliques,

¹⁾ Inaug.-Dissertation. Basel 1896.

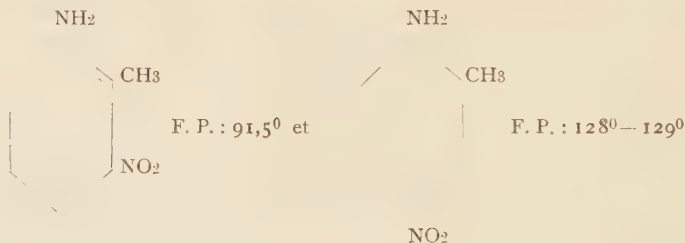
les autres donnent les crésols correspondants. De ces cinq, quatre dérivent de l'o-nitro-o-toluidine



une seulement de la m-nitro-o-toluidine



On n'avait pas de représentants indazoliques des groupements,



la réaction semblait ne pas vouloir se généraliser.

2. Recherche de nouvelles conditions de la décomposition des dérivés diazoïques pour la formation de l'indazol.

En se décomposant en solution aqueuse, les sels des diazos fournissent généralement les phénols et une quantité d'azote déterminée, ce qui donne une mesure exacte de la

quantité du phénol formée, et, dans le cas des indazols, un moyen sûr de reconnaître la quantité d'indazol, en admettant qu'il ne se forme que ces deux produits.

M. Grandmougin¹⁾ seul avait mesuré l'azote dégagé dans un cas, celui de la nitro-o-toluidine fusible à 107°.

Sur la proposition de M. Noëlting, je repris l'étude de la nitro-o-toluidine

NH₂

CH₃

F. P. : 91,5°

NO₂

en mesurant l'azote dégagé. Je trouvai de cette façon qu'environ 90% de la base sont transformés en nitrocrésol et 10% en nitroindazol. Lorsque M. Ullmann²⁾ décrit le nitrocrésol dérivant de cette nitro-o-toluidine fusible à 91,5°, le fait nouveau de la formation des indazols n'était pas encore connu; et comme le rendement n'est que 10% environ, ce corps lui avait facilement échappé; car même dans le cas de la nitro-o-toluidine fusible à 107°, où il se forme environ parties égales des deux dérivés, l'indazol ne fut pas tout de suite remarqué.

Dans la majorité des réactions, le rendement dépend des conditions, dans lesquelles on opère, M. Grandmougin le dit bien à propos de la nitro-m-xylidine fusible à 123°. «Il se peut que nous n'ayons pas trouvé les bonnes conditions pour effectuer la réaction.»³⁾ Toutefois il⁴⁾ avait fait des essais dans cette direction pour la nitro-o-toluidine fusible à 107°; qu'il travaillât en solution chlorhydrique ou sulfurique plus ou moins concentrée, et en chauffant différemment, il obtint tou-

1) Thèse E. Grandmougin p. 22.

2) B. XVII, 1961.

3) Thèse E. Grandmougin pag. 15.

4) Thèse E. Grandmougin pag. 23.

jours le mélange des deux corps, mais avec un rendement variable. D'après lui, le mieux est de travailler en solution diluée et de chauffer lentement, ce qui a été confirmé par les expériences du présent travail. En opérant en solution alcaline, M. Grandmougin¹⁾ ne put isoler l'indazol: il ne se forme sans doute que des produits azoïques.

MM. Lorbeer, Gurwitsch et Epstein s'étaient bornés à chauffer les solutions des sulfates ou des chlorhydrates des dérivés diazoïques.

Je me proposai donc de varier les conditions pour tâcher d'élever le rendement, et j'eus l'idée d'opérer en solution acétique. La base²⁾ fut diazotée comme d'habitude et additionnée d'un excès d'acétate de sodium; la solution fut chauffée lentement en mesurant l'azote dégagé. Le premier essai fournit une quantité d'azote correspondant à 43,3% de base transformée en crésol, les essais suivants indiquèrent 19% seulement, mais comme il se forme un produit brun insoluble dans l'eau, l'azote dégagé n'est pas un indicateur absolu de la formation de l'indazol, aussi ce dernier — qui se forme en effet — fut isolé et pesé. Le rendement est d'environ 60% de base transformée en indazol.

Il était dès lors tout indiqué d'essayer la réaction en solution neutre.

La solution du diazo fut neutralisée avec du carbonate de sodium; au bout de cinq minutes le diazo était entièrement décomposé; il s'était formé un précipité brun rouge en partie soluble dans l'alcali caustique à froid. La solution alcaline neutralisée fournit un précipité qui fut caractérisé comme indazol; le rendement est ici environ de 60%. Pourtant cette façon de travailler est plus compliquée que la première (en solution acétique), car il faut ici filtrer une solution alcaline contenant un précipité finement divisé.

La question se posait de savoir:

Si ces deux nouveaux modes opératoires généralisaient

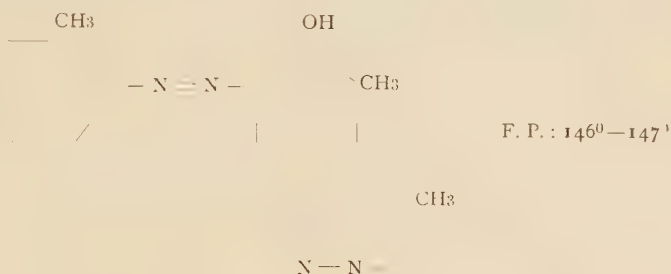
¹⁾ Thèse E. Grandmougin pag. 23.

²⁾ La nitro-o-toluidine fusible à 91,5°.

la réaction et permettraient d'obtenir les indazols là où jusqu'à présent on n'avait obtenu que les phénols?

Le diazo d'orthotoluidine fut d'abord soumis à ces réactions; la première méthode ne permit pas d'isoler l'indazol type, mais j'y arrivai par la seconde:

Une solution neutre du diazo-o-toluène abandonnée à une température de 0° se transforme au bout de trois à quatre jours en oxydisazotoluène:



A côté de celui-ci il se forme 3 % d'indazol, qui fut caractérisé par ses propriétés et par un dosage d'azote.

En second lieu nous avons repris la nitro-o-toluidine fusible à 107°; en solution acétique le rendement s'éleva à 79 % de produit presque pur, alors que d'après M. Grandmougin on ne peut isoler que 19 % de produit indazolique.¹⁾ La méthode a encore ce grand avantage qu'elle n'exige pas de séparation. On chauffe, puis on filtre d'une petite quantité de corps brun auquel nous reviendrons, par refroidissement l'indazol précipite pour ainsi dire à l'état de pureté.

Un essai en solution neutre donna un rendement de 40 à 45 %.

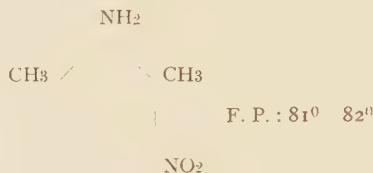
¹⁾ Il se forme sans doute plus de 19 % d'indazol, mais il s'en perd dans la séparation. Exemple: De 76 g de nitro-o-toluidine il obtient:

21 g	nitrocrésol
0,5 g	mélange
16 g	indazol
25 g	goudron
62,5 g	

On essaya également d'obtenir l'indazol par décomposition de l'isodiazo,¹⁾ mais l'isodiazo libre de la nitro-o-toluidine fusible à 107° n'a pu être isolé, et la réaction se passait alors comme en solution neutre.²⁾

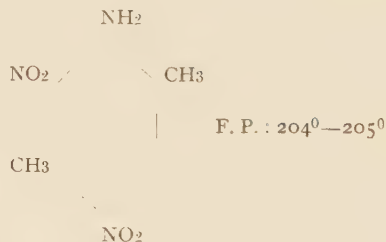
Toutes les bases nitrées qui n'avaient pas donné l'indazol correspondant furent reprises et donnèrent sans exception, mais avec des rendements différents, les indazols d'après la méthode à l'acide acétique. D'autres bases furent ensuite étudiées, ce sont:

La m-nitro-m-xylidine voisine,



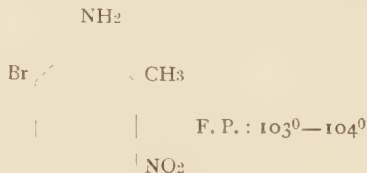
la mononitromésidine: F. P. : 73° - 74°

la dinitro-p-xylidine



la dinitromésidine: F. P. : 193° - 195°

et la dibrome-nitro-o-toluidine:



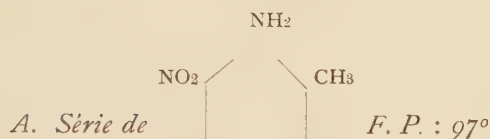
Br

¹⁾ D'après Schraube et Schmidt: B. XXVII, 519.

²⁾ Ces résultats ont été perdus, nous n'avons pas refait ces essais, nous nous bornerons à cette mention.

Voici les résultats obtenus avec les bases mononitrées, elles sont groupées d'après les quatre nitro-o-toluidines, dont elles sont les dérivés méthylés. Les indazols d'un même groupe possèdent un certain nombre de propriétés communes.

3. Résultats comparatifs de l'ancienne méthode et des nouvelles.



Base.	F. P. : de l'indazol.	Ac. chlorhydrique ou sulfurique.	Ac. acétique.	Solut. neutre.
$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \diagup \quad \diagdown \text{CH}_3 \end{array} $	F. P. : 97°	—	presque quantitativement	— ¹⁾
$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \diagup \quad \diagdown \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	F. P. : 32°	162°	presque quantitativement	— ²⁾

¹⁾ M. Lorber.

²⁾ Thèse Gurwitsch.

Base.	F. P. de l'indazol.	Ac. chlorhydrique ou sulfurique.	Ac. acétique.	Solut. neutre.
NH ₂				
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \diagup \quad \diagdown \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	F. P. : 69 ⁰ 192,5 ⁰	Indazol et xylénol	—	— 1)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \diagup \quad \diagdown \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \end{array}$	F. P. : 64 ⁰ - 65 ⁰	N'est pas encore étudiée.		
NH ₂				
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \diagup \quad \diagdown \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \end{array}$	F. P. : 47 ⁰	D'après le dosage d'azote 30 ^{0,0} d'indazol.		— 2)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
	B. Série de	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	F. P. : 91,5 ⁰	
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array}$	F. P. : 91.5 ⁰ 201 ⁰ -202 ⁰	90 ⁰ /10 nitrocrésol 10 ⁰ /10 indazol	60,6 ⁰ /10 indazol	55-60 ⁰ /10

1) M. Lorber; M. Gabriel.

2) Thèse Gurwitsch.

Base.	F. P. de l'indazol.	Ac. chlorhydrique ou sulfurique.	Ac. acétique.	Solut. neutre.
NH ₂				
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
$\left \begin{array}{c} \text{F. P. : } 79^0 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$	178 ⁰ —179 ⁰	100 ⁰ /0 nitroxylnol	8 ⁰ ,0 indazol	—
CH ₃				
NH ₂				
CH ₃				
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
$\left \begin{array}{c} \text{F. P. : } 81^0\text{—}82^0 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$	222,5 ⁰	92 ⁰ /0 nitroxylnol 8 ⁰ /0 indazol	30—40 ⁰ /0 in-lazol	— 1)
NH ₂				
CH ₃				
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
$\left \begin{array}{c} \text{F. P. : } 96^0 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$	206 ⁰ —207 ⁰	100 ⁰ ,0 nitroxylnol	53,4 ⁰ /0 indazol	—
NH ₂				
Br				
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
$\left \begin{array}{c} \text{F. P. : } 103^0\text{—}104^0 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$	204 ⁰ —205 ⁰	80 ⁰ /0 indazol environ	—	—
Br				

1) Il se forme ici 2 isomères, le rendement total est 86⁰/0, les rendements relatifs n'ont pas été établis quantitativement.

18 —

NH₂CH₃

C. Série de

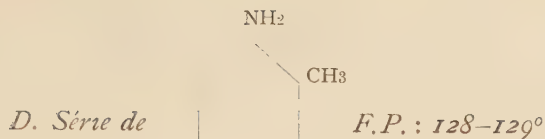
F. P. : 107°

NO₂

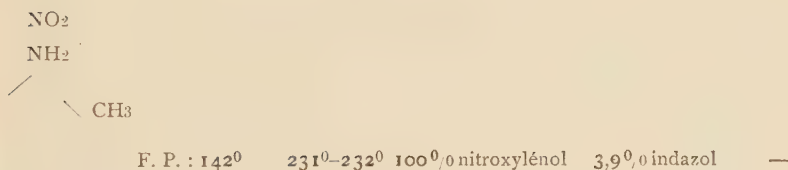
Base. NH ₂	F. P. de l'indazol.	Ac. chlorhydrique ou sulfurique.	Ac. acétique.	Solut. neutre.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	F. P. : 107°	181°	19° 0 indazol 1)	79° 0 indazol 40-45° 0
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	F. P. : 123°	173°-174°	100° 0 nitroxylénol	6,26° 0 indazol Même rendement
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	F. P. : 81°-82°	175°-176°	92° 0 nitroxylénol 8° 0 indazol	46-56° 0 indazol — 2)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{NO}_2 \end{array}$	F. P. : 73°-74°	180°-181°	97° 0 nitromésitol indazol non isolé	12-30° 0 indazol —
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$				

1) Thèse E. Grandmougin.

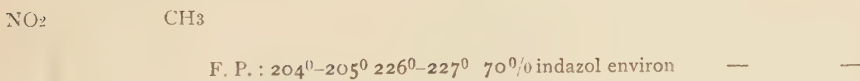
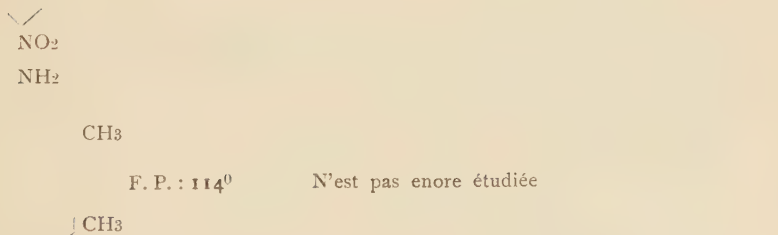
2) Il se forme ici 2 isomères, le rendement total est 86 °/0, les rendements relatifs n'ont pas été établis quantitativement.



Base. NH_2	NO_2 F. P. de l'indazol.	Ac. chlorhydrique ou sulfurique.	Ac. acétique.	Solut. neutre.
-------------------------------	---	---	----------------------	-----------------------



CH₃



CH₃

NO₂

Base. NH ₂	F. P. de l'indazol.	Ac. chlorhydrique ou sulfurique.	Ac. acétique.	Solut. neutre.
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \\ \\ \text{NO}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{NO}_2 \quad \quad \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} $	F. P. : 193 ⁰ –195 ⁰ 239 ⁰ –240 ⁰	50–60 ⁰ ,0 indazol	Même rendement.	

4. Influence des groupes nitro et méthyl dans la formation de l'indazol.

A. En solution d'acide minéral.

Le nitro en :

ortho vis-à-vis de l'amido favorise la formation de l'indazol

méta » » » » moins » » »

para » » » est défavorable, l'indazol ne se forme en aucun cas.

Ces résultats sont les mêmes, auxquels M. Gurwitsch était arrivé, à l'exception de la nitro-o-toluidine fusible à 91,5⁰, qui n'avait pas été étudiée à fond. Cette influence est la même pour les dérivés binitrés.

B. En solution d'acide acétique.

Nitro en

ortho pas étudié.

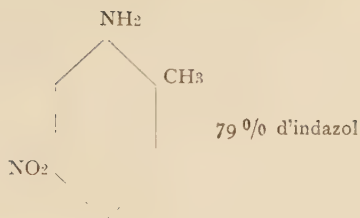
méta favorise la formation de l'indazol.

NH₂

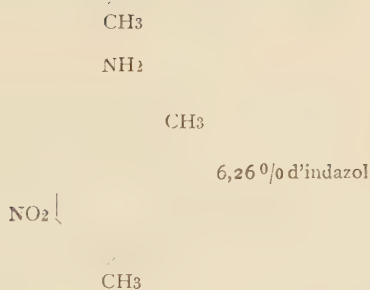
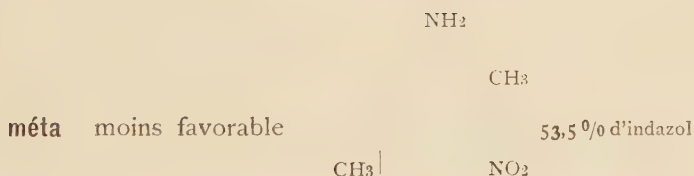
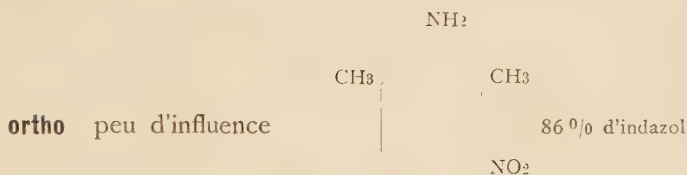
CH₃

| 60⁰/0 d'indazol

NO₂



un méthyl en



	NH ₂	
	CH ₃	CH ₃
		12-30% d'indaz- (ortho & para)
	NO ₂	
		CH ₃
Nitro en para moins favorable que méta .	NH ₂	
	CH ₃	
		40 0,0
	NO ₂	
		NH ₂
		CH ₃
Méthyl en méta moins favorable		3,9 0,0 d'indazol
	CH ₃	
		NO ₂

La position du nitro n'a pas ici la même importance qu'en solution d'acide minéral. Pour le groupe méthyl on peut conclure de ce schéma incomplet que l'influence est la même en solution d'acide acétique que celle du groupe nitro en solution d'acide minéral, résultat assez curieux, car généralement les groupes nitro et méthyl ne se ressemblent guère!

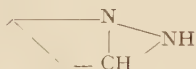
5. Propriétés des nitroindazols.

Les propriétés des nitroindazols sont les mêmes que celles du nitroindazol¹⁾ de M. Grandmougin.

¹⁾ Thèse E. Grandmougin pag. 23.

Ils cristallisent tous de l'eau en aiguilles soyeuses (qui ne se laissent pas pulvériser) à l'exception des deux binitroindazols et du dibrome-nitro-indazol, qui sont tout à fait insolubles dans l'eau; pour les purifier l'alcool dilué à 20⁰/o environ paraît être le plus approprié.

La couleur varie du blanc légèrement jaunâtre au verdâtre à l'exception de

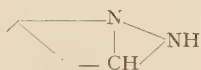


F. P. : 208⁰

qui est blanc,

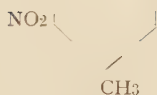
NO₂

et de



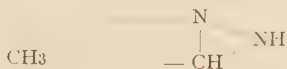
F. P. : 173⁰-174⁰

qui est jaune.



Cet indazol dérive de la seule base nitrée qui soit orangée.

Tous sont solubles dans l'eau, excepté les trois indazols mentionnés plus haut; un groupe méthyl diminue la solubilité, deux groupes méthyl encore plus, le diméthylnitroindazol



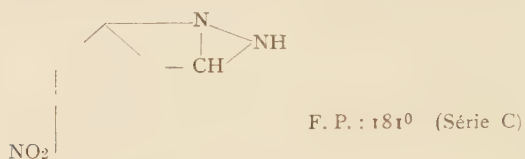
F. P. : 180⁰ - 181⁰

NO₂

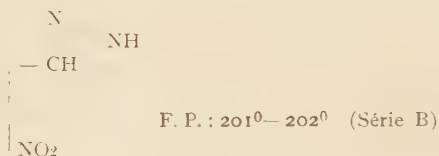
CH₃

est très difficilement soluble dans l'eau. Les indazols de la série B sont en général moins solubles dans l'eau que ceux

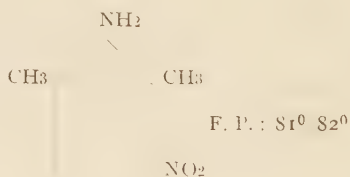
de la série C; comme on verra dans la partie expérimentale, 750^{cc} d'eau peuvent dissoudre 4,25 g et plus de



alors que dans la même quantité d'eau on ne peut dissoudre que 2,56 g de

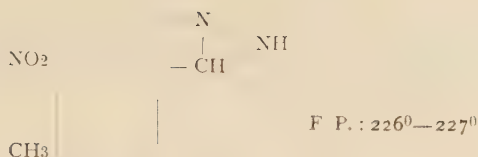


même en présence d'un excès d'indazol. C'est cette différence de solubilité dans l'eau qui rend probable la formule de la série C donnée à l'indazol fusible à 175⁰—176⁰ provenant de



tandis que l'autre fusible à 222,5⁰ et moins soluble dans l'eau, appartient sans doute au groupe B; les points de fusion justifient cette classification.

Tous sont solubles dans l'alcali caustique avec une coloration qui varie du jaune au rouge, d'après la concentration, excepté le binitrométhylindazol



NO₂

dont la solution est jaune; les méthylindazols sont plus difficilement solubles que les non méthylés, ce qui rend très simple la séparation d'avec le xylénol.

A l'exception du binitrométhylindazol fusible à 226°—227°, tous les indazols sont facilement solubles dans l'alcool, presque aussi bien dans l'éther, moins bien dans la benzine. D'un examen superficiel il résulte que la solubilité relative des deux groupes B et C dans ces trois dissolvants est l'inverse de celle dans l'eau, toutefois des essais quantitatifs font défaut. Dans l'acétone ils sont excessivement facilement solubles à froid, presque aussi bien dans l'acide acétique, mais ils sont absolument insolubles dans la ligroïne.

Comme il a déjà été dit plus haut, les points de fusion des dérivés mononitrés obéissent à une règle, ceux d'un même groupe se ressemblent beaucoup, à part deux exceptions, dans la série B le nitrométhylindazol fusible à 222,5° et dans la série D le nitrométhylindazol fusible à 231—232°. En général ils ne fondent pas nettement comme le nitroindazol de M. Grandmougin, de sorte que souvent le point de fusion est difficile à déterminer exactement, d'autant plus qu'ils ne se laissent pas pulvériser, ce qui s'oppose à leur introduction dans les tubes capillaires.

Ils sont inodores et sans saveur.

Les mononitroindazols sont très peu volatils à la vapeur d'eau, les méthylés et les binitrés paraissent avoir perdu totalement cette propriété.

Les combustions donnent toujours un excédent de carbone — environ 0,5 % — c'est pourquoi nous nous sommes en général bornés à faire un dosage d'azote.

Il serait bon de reprendre l'étude des bases qui d'après

la méthode ordinaire n'avaient pas fourni les indazols, car il est à prévoir que l'indazol pourra être obtenu soit en solution acétique, soit en solution neutre.

6. Produits secondaires de la décomposition des dérivés diazoïques en solution acétique.

On a pu constater que le rendement en indazol n'est jamais de 100%, en général on ne trouve que très peu de nitrophénol libre et pourtant il y a un dégagement d'azote, que se forme-t-il? sont-ce des diazoamidos, comme on l'admet généralement?

Nous n'avons, par suite de l'accident mentionné, pas pu pousser l'étude de la question à fond, mais certaines indications nous ont permis de reconnaître la nature de ces produits à quelques exceptions près.

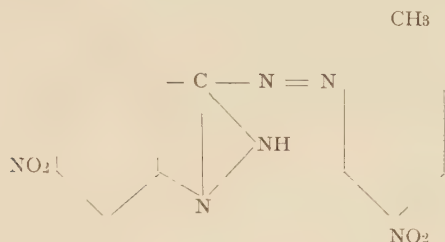
Ceci dit, considérons chaque cas séparément.

A côté de l'indazol de M. Grandmougin il se forme 15,4% à 24% d'un corps brun, insoluble dans l'eau, de même que dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, l'acide acétique, le chloroforme, etc., par contre on peut l'obtenir cristallisé de l'aniline, d'où il fut purifié, son point de fusion est au-delà de 250°. Deux combustions¹⁾ et deux dosages d'azote nous ont démontré que ce corps possédait la même formule brute que l'indazol. Comme il se dégage de l'azote, il était à supposer que le phénol formé entraînait pour quelque chose dans la composition du produit brun, mais l'azote ne correspond qu'à 5,4—5,9% de base et 2% de phénol pur ne peut être isolés. La constitution du corps en question sera ou celle d'un di-indazol



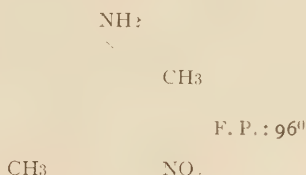
¹⁾ Les résultats de ces analyses ont été brûlés, le carbone correspondait à — 0,25% et à + 0,3%, l'eau à + 0,3%, l'azote à — 0,2% et 0,3%.

ou d'un produit de copulation de l'indazol et du diazo, peut-être :

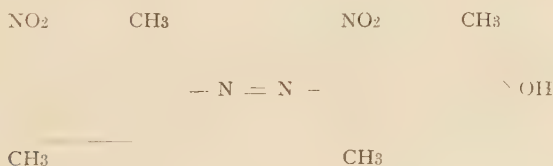


Nous n'avons pas poursuivi cette question, vu que M. Bamberger est arrivé à un résultat analogue par l'action de la soude caustique sur des diazos de xylidine, de mésidine etc., et qu'il s'est réservé ce chapitre.

Dans le cas de la nitro-p-xylidine



il se forme le dérivé monoazoïque correspondant :



L'azote dégagé correspond à 26⁰/₁₀₀ de la nitroxylidine, l'indazol à 48,8⁰/₁₀₀, il reste donc 25,2⁰/₁₀₀ de diazo non transformé, et comme on peut isoler toujours un peu de nitroxylénol libre, nous sommes dans les conditions voulues pour la formation d'un dérivé monoazoïque. Le corps est soluble dans l'alcool, d'où on l'obtient en cristaux orangés; pour le purifier, nous avons pris l'alcool dilué, dont il cristallise en petites verrues orangées fusibles à 226⁰—227⁰. Il est facilement soluble dans.

l'alcool, l'acide acétique etc., insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis — comme paraazoïque — et reprécipité par les acides. Un dosage d'azote ($\frac{1}{10}$ 0,1 %) justifie la formule donnée.

De prime abord on peut dire que le cas de la nitro-o-toluidine

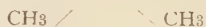


F. P. : 91,5°



sera le même, aussi n'a-t-il pas été soumis à un examen approfondi. L'azote dégagé correspond à 19⁰/₁₀₀, nous avons 60,6⁰/₁₀₀ d'indazol, il reste 20,4⁰/₁₀₀ du diazo, donc de bonnes conditions pour la formation d'un dérivé monoazoïque. Ce dérivé est également orangé, soluble dans l'alcool, d'où il précipite par l'eau; et dans les alcalis caustiques d'où il reprécipite par les acides. Le point de fusion est environ 147° à 150°.

La nitroxyldine voisine



F. P. : 81°—82°



dérive des deux nitro-o-toluidines :



F. P. : 91,5° &

F. P. : 107°

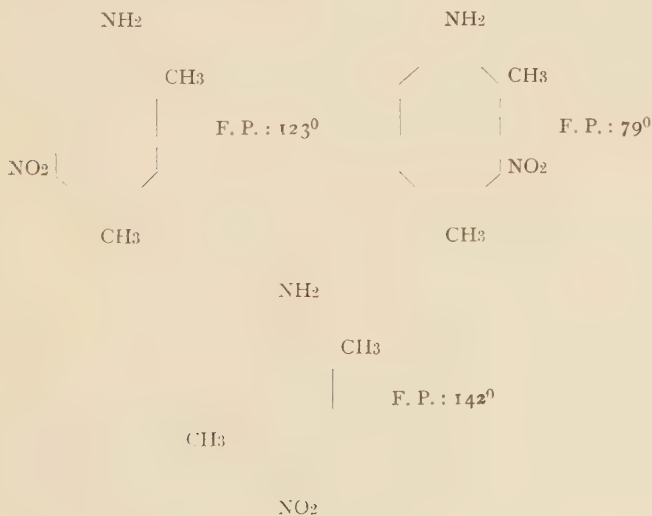


elle peut donner deux indazols (ils ont été isolés), le produit secondaire peut être un dérivé monoazoïque, ou le dérivé de M. Bamberger ou encore un mélange des deux.

La question n'a pu recevoir une solution définitive.

L'azote dégagé correspond à 10% de la base, le résidu insoluble dans l'eau à 3,5%, ce qui ne rend pas très probable la formation du dérivé mono-azoïque, car dans ce cas on devrait s'attendre à obtenir environ 20% de produits insolubles dans l'eau. Le résidu est soluble dans l'alcool, d'où il a été une fois recristallisé; son point de fusion paraît être 258°—260°; un dosage d'azote (mené un peu rapidement) a donné 21,61% d'azote; le produit indazolique exige 23,73%, le dérivé mono-azoïque 16,28%. La possibilité d'avoir encore de l'indazol non extrait par l'eau, est à écarter: un essai fait dans cette direction prouve le contraire, et le point de fusion de l'indazol est d'ailleurs de 25° plus bas. Le nitroxylénol (10%) est resté dans les eaux-mères (0,5g dans $\frac{3}{4}$ de litre d'eau), cependant il abaisse le point de fusion du produit de première cristallisation. On peut conclure avec une quasi-certitude qu'il se forme 3% du corps de Bamberger.

Les trois nitroxylidines



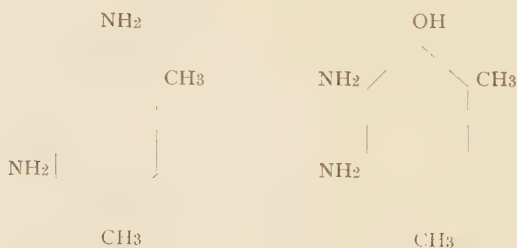
donnent en quantités abondantes des précipités rouge ponceau, qui ont les mêmes propriétés: ils sont insolubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, facilement solubles dans le chloroforme et l'aniline, dont ils ne cristallisent pas, mais dont ils sont précipités par les autres dissolvants mentionnés.

L'un d'eux a été étudié, nous avons sans doute un dérivé mono-azoïque ortho.

La nitro-m-xylidine fusible à 123° diazotée et chauffée en solution acétique dégage une quantité d'azote correspondant à 38,8% de la base. A côté du corps rouge, il se forme 2% de nitroxylénol et 6,26% d'indazol, il reste donc 91,74% pour le corps rouge, une pesée directe a donné 92,6%. Par analogie avec les cas précédents que nous venons de discuter, nous pouvons supposer que ce corps rouge est le dérivé mono-azoïque ou un mélange de celui-ci avec le dérivé de M. Bamberger; pour identifier le produit en question il y a trois voies à suivre: l'analyse, la réduction et la synthèse.

Le corps n'a pu être cristallisé, mais il a été précipité par l'éther d'une solution dans le chloroforme; un dosage d'azote donne des résultats¹⁾ qui se rapprochent d'un dérivé mono-azoïque.

La réduction est très facile, mais une séparation des deux diamines



offre de sérieuses difficultés.

Quand à la synthèse, nous avons essayé de faire agir le diazo de la nitro-m-xylidine sur le nitro-m-xylénol dans les

¹⁾ Ils ont été perdus, nous n'avons pas refait le dosage.

mêmes conditions que dans la formation de l'indazol, c'est-à-dire en solution acétique. Nous avons fait deux essais comparatifs, l'un en présence de nitroxylénol, l'autre avec la nitro-m-xylidine seule, en partant de 0,5 g de nitroxylidine. La théorie exige 1,04 g de dérivé azoïque, mais il est impossible d'obtenir ce résultat théorique, car le diazo lui-même se décompose au fur et à mesure en donnant le corps rouge. En effet on n'obtient que 0,63 g à chaud et 0,72 g à température ordinaire en présence de xylénol, sans xylénol il ne se forme que 0,46 g du corps rouge. D'après ces données, on peut conclure que nous avons un dérivé orthoazoïque, qui contient peut-être le dérivé de M. Bamberger; cette dernière supposition se base uniquement sur la quantité mesurée d'azote dégagé dans la décomposition du diazo, qui est trop faible pour la formation du dérivé azoïque seul (36% au lieu de 46%).

La p-nitro-o-toluidine fusible à 128—129° dégage une quantité d'azote qui correspond à 43,8%, il se forme 40% d'indazol, il reste donc 16,2% de diazo non transformé; le résidu est soluble dans l'alcool, en partie dans la potasse caustique, la nature de ce produit n'a pu être déterminée.

Quand à la mononitromésidine, il ne peut se former ni de dérivé orthoazoïque, ni paraazoïque, on obtient un sirop rouge qui se solidifie à froid.

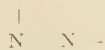
Nous avons déjà mentionné qu'une solution neutre d'orto-toluidine donne presque uniquement le dérivé disazoïque

CH₃

OH



F. P. : 146—147°

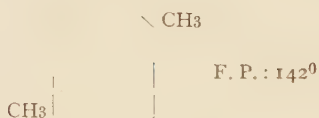
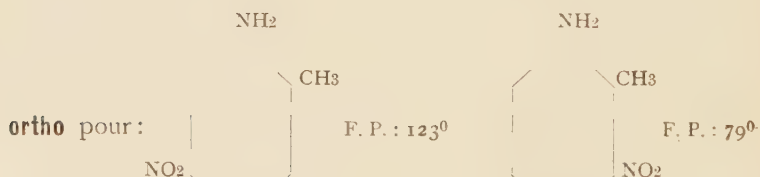
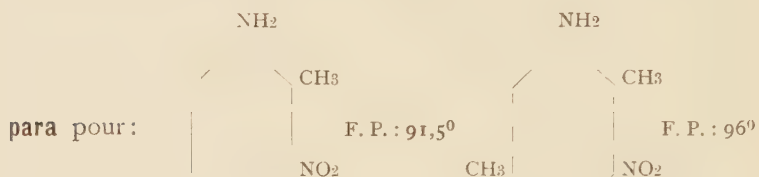


CH₃

Nous avons également obtenu ce dernier par synthèse, et un dosage d'azote confirme la formule donnée.

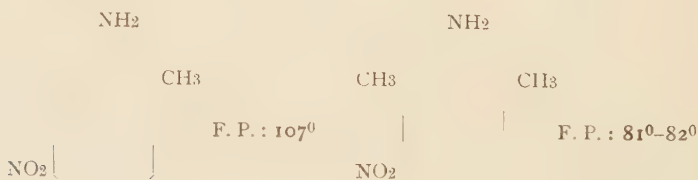
Résumé.

A côté de l'indazol obtenu par décomposition du diazo en solution acétique, il se forme des produits secondaires qui sont: ou les dérivés monoazoïques



NO₂

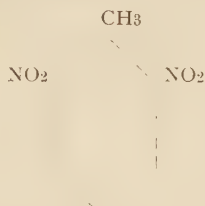
ou des dérivés identiques avec ceux que M. Bamberger a trouvé récemment, pour:



et dans aucun cas le diazoamido qu'on indique fréquemment.

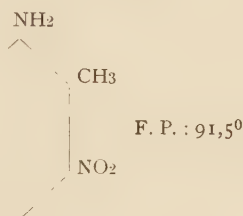
7. Quelques observations faites pendant le cours du travail.

1. Le diortho-dinitrotoluène



— séparé par distillation fractionnée dans le vide du binitrotoluène 124 — recristallisé deux fois de l'alcool, fond à 65^0 (au lieu de 60^0 — 61^0 , indiqué autrefois).

2. Lorsqu'on dibrome la nitrotoluidine



il se forme de dérivé



Br

fusible à 103^0 — 104^0 , nous l'avons prouvé de la façon suivante :

Le m-nitro-p-toluidine

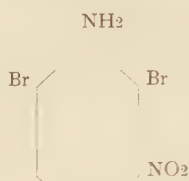
NH₂

F. P. : $77,5^0$

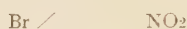
NO₂

CH₃

bibromée donne une dibrome-nitrotoluidine fusible à 81^0-82^0 .
Si cette dernière a la constitution



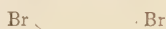
on obtiendra par élimination du groupe amido un dibrome-nitro-
CH₃



toluène

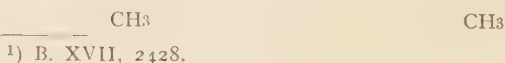
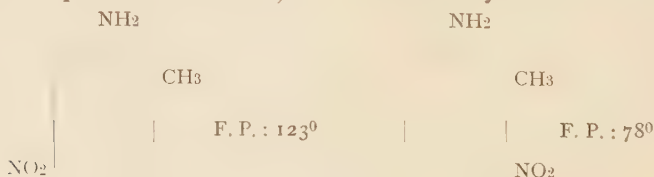


qui sera identique avec celui qu'on obtient de la dibrome-nitro-o-toluidine fusible à 103^0-104^0 . L'expérience confirme cette supposition, le dibrome-nitrotoluène



fond à 66^0-67^0 , il donne par réduction la dibrome-o-toluidine connue, fusible à 50^0 .

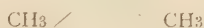
3. En nitrant la métaxylydine en solution sulfurique, on obtient d'après M. Grevink¹⁾ deux nitro-m-xylydines:



¹⁾ B. XVII, 2428.

qu'on sépare par cristallisations fractionnées de l'alcool, les dernières eaux-mères contiennent la nitro-m-xylidine fusible à 78° qui est plus facilement soluble dans l'alcool que l'autre; on cristallise cette dernière de la ligroïne où la différence de solubilité est l'inverse de celle dans l'alcool. Nous avons trouvé que le chlorhydrate de la nitro-m-xylidine fusible à 78° est plus difficilement soluble dans l'eau que le chlorhydrate de l'autre, ce qui mène plus vite au but que la cristallisation de la ligroïne. Le rendement de M. Grevink est exagéré, il indique 10 à 12 $\%$, dans nos essais nous avons nitré 2 fois 300 g de métaxylydine, le meilleur rendement a été de 11 g sur 282 g de xylydine nitrée, donc 3,9 $\%$; le point de fusion est 79° au lieu de 78° .

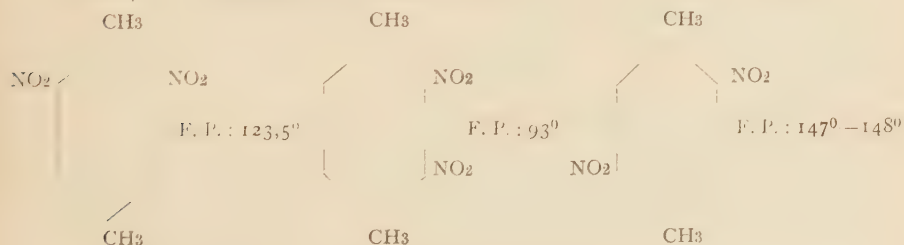
4. Nous avons en vain essayé d'obtenir la nitro-m-xylydine



en nitrant l'acétyl-m-xylydine voisine avec de l'acide nitrique fumant à 97–98 $\%$. Les fractions obtenues par précipitation avec l'ammoniaque ont toutes le même point de fusion, conformément à ce que MM. Nœlting et Stœcklin¹⁾ avaient trouvé.

5. En binitrant le paraxylène, MM. Glinzer et Fittig²⁾ ont obtenu deux dérivés binitrés.

M. Lellmann³⁾ a isolé le troisième binitro-p-xylène possible, il a déterminé les constitutions des trois binitros, ce sont:

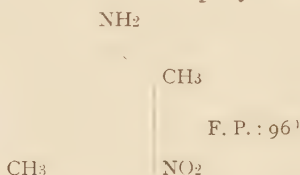


1) B. XXIV, 568. 2) A. 136, 307. 3) A. 228, 251.

Il se forme parties égales des deux premiers, et 2 g du dernier pour 100 g de paraxylène.

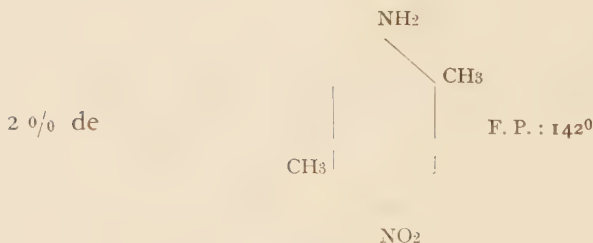
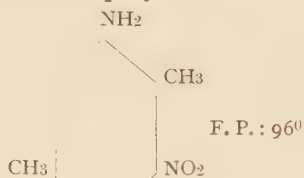
MM. Noelting & Geissmann ¹⁾ ont également binitré le paraxylène en chauffant le mélange de la nitration pendant 24 heures au bain-marie.

Il nous importait d'avoir la nitro-p-xylidine



On l'obtient en réduisant le binitro-p-xylène fusible à $123,5^\circ$ avec le sulfhydrate d'ammoniaque, tandis que le binitro-p-xylène fusible à 93° ne donne pas la xylydine nitrée par cette réduction, mais sans doute la diamine, d'après les travaux de MM. Fittig, Ahrens et Mattheides ²⁾.

En réduisant le mélange des binitro-p-xylènes nous devons obtenir environ 49 % de nitro-p-xylydine



¹⁾ B.) XIX, 145.

²⁾ A. 147, 23. «Sie konnten keine gut kristallisierte Base aus dem β -Dinitroderivat erhalten. Es scheint direct in Diamin überzugehen, deren Reindarstellung indess nicht gelang.»

et de la paraxylènediamine : CH_3

NH_2

F. P. : 75^0

NH_2

CH_3

La binitration fut effectuée d'après les indications de MM. Noelting & Geissmann ¹⁾, tout en recherchant s'il était nécessaire de chauffer pendant 24 heures au bain-marie, ce qui diminue beaucoup le rendement. En faisant couler le paraxylène dans le mélange nitro-sulfurique, tout en refroidissant à la pompe, on obtient déjà des cristaux, il suffit de chauffer 20 min. au bain-marie pour terminer la réaction, le rendement, après une cristallisation de l'alcool dilué, est de 91 0/0. La réduction par le sulfhydrate d'ammoniaque a donné les résultats suivants:

Le soufre précipité correspond au double des nitroxylidines, sur quatre parties de nitroxylidine fusible à 96^0 il y a une partie de la nitroxylidine fusible à 142^0 , la diamine n'a pas pu être isolée. On en conclut:

1^o Que le rendement du binitro-p-xylène fusible à 147^0 à 148^0 indiqué par Lellmann ²⁾, est trop faible, il est d'environ 10 0/0 en admettant qu'il se forme parties égales des deux autres.

2^o Que le binitro-p-xylène F. P. : 93^0 n'est pas réduit en diamine, comme on le supposait, mais que l'hydrogène sulfuré agit sur lui d'une autre façon (excédent de soufre). La question serait intéressante à approfondir.

6. La binitro-p-xylidine

NH_2

NO_2 / CH_3

F. P. : $204 - 205^0$

CH_3

NO_2

1) B. XIX, 145.

2) A. 228, 251.

a été obtenue par MM. Noelting & Geissmann ¹⁾ en trinitrant le paraxylène (16 heures au bain-marie) et en traitant le trinitro-p-xylène par l'alcool ammoniacal au bain-marie pendant trois jours.

On arrive plus facilement au but en binitrant l'acétyl-p-xylylidine en solution sulfurique, la binitro-p-xylylidine ainsi préparée fond à 204°—205° (au lieu de 202°—203°).

7. Pour diazoter les bases difficilement solubles dans les acides nous avons opéré comme suit :

On dissout la base dans l'acide sulfurique concentré et on y ajoute autant d'eau que possible, sans toutefois précipiter la base, après refroidissement on y laisse couler un excès de nitrite de sodium, car il se dégage de l'acide nitreux dans ces conditions.

Ont été diazoté de cette façon :

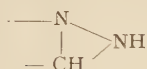
La dibrome-nitro-o-toluidine	F. P. : 103°—104°
la dibrome-nitro-p-toluidine	F. P. : 81°—82°
la dinitro-mesidine	F. P. : 193—195°
et la dinitro-p-xylylidine	F. P. : 204°—205°

Cette dernière est la plus difficilement soluble de toutes, il faut employer de l'acide sulfurique contenant trois parties d'acide à 66° pour une partie d'eau et environ le double de la quantité de nitrite calculée, mais la diazotation est très nette.

¹⁾ B. XIX, 145.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Métanitroindazol (3).



F. P. : 201°—202°

NO₂

La nitro-o-toluidine fusible à 91,5°, de laquelle dérive cet indazol, a été obtenue par réduction partielle du diortho-dinitro-toluène fusible à 65° par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Formation de l'indazol.

A. En solution d'acide chlorhydrique.

I. Essai.

2,5 g de la nitro-o-toluidine fusible à 91,5° furent diazotés, cette diazotation est des plus faciles, on dissout les 2,5 g de la base dans 5 g d'acide chlorhydrique concentré et 50 g d'eau à chaud, on refroidit à la pompe et on ajoute 16,5^{cc} de nitrite normal à température ordinaire, on s'assure de la fin de la réaction avec le papier ozonoscopique. On chauffe lentement au bain-marie, il se dégage une grande quantité d'azote et il se forme une huile qui surnage, à froid elle se solidifie. L'azote dégagé et l'air du ballon et des tubes furent recueillis dans un appareil à dosage d'azote. Lorsque la réaction est terminée, on chasse le restant du gaz par la vapeur d'eau.

Le volume de gaz était de 607^{cc}, celui des appareils 364^{cc}, il s'est dégagé 243^{cc} d'azote, à une température de 18° et une pression de 740 mm, ce qui correspond à 88,8 %

de la nitrotoluidine transformée en nitrocrésol, le reste aura sans doute donné de l'indazol.

Le précipité insoluble à chaud est passablement goudronneux, par refroidissement de la solution il se précipite de belles aiguilles, dans les essais suivants nous augmenterons la quantité de dissolvant. Pour recueillir l'azote, la méthode employée précédemment est difficile, le dégagement est souvent brusque et il faut une certaine dextérité pour chasser le restant du gaz avec de la vapeur d'eau. Dans les essais suivants nous avons opéré de la façon suivante :

Tout l'air des appareils est chassé par de l'acide carbonique, on chauffe, le dégagement d'azote a lieu dans le courant d'acide carbonique qui entraîne le reste de l'azote dans l'appareil contenant de la potasse caustique. Les résultats sont assez exacts, car l'acide carbonique emporte peu d'air provenant des morceaux de marbre employé à sa fabrication. Des essais comparatifs ont donné une erreur variant de 1 à 2%.

II. Essai.

1 g de la base est dissout dans 3 g d'acide chlorhydrique concentré et 30 g d'eau et diazoté avec 6,6^{cc} de nitrite de sodium normal. On chauffe lentement, puis au bouillon.

Recueilli : 146,8^{cc} d'azote

t — 18°

H — 750^{mm}

Cela correspond à 0,1673 g d'azote et à 91 % de nitrotoluidine.

III. Essai.

On ajoute 100^{cc} d'eau au diazo de l'essai II.

D'après la quantité d'azote recueilli, 91,5 % de base sont transformés en nitrocrésol.

Il résulte de ces trois essais qu'en moyenne 90 % de base sont transformés en nitrocrésol.

Recherche de l'indazol dans le produit de réaction.

Le nitroindazol aura sans doute les propriétés du nitroindazol fusible à 181° de M. Grandmougin, il sera soluble dans

la potasse caustique, de même que le nitrocrésol, pourtant les deux se distingueront par leur acidité, l'acide carbonique les précipitera inégalement, en premier l'indazol, puis ensuite le crésol.

3,5 g de produit brut furent dissouts dans la potasse caustique, l'acide carbonique en précipite :

- a. F. P.: 178° — 184° 0,2 g
- b. » 137° — 140°
- c. » 144° — 146°.

a. fut cristallisé, il fond à 201°—202°, le reste est le nitrocrésol dont le point de fusion est de 142°—143°.

0,2 g sont environ 6%, ce qui correspond à peu près au rendement trouvé par dégagement d'azote.

L'analyse indique que ce corps était bien un indazol.

Pour 0,1008 g de produit fusible à 201°—202°

on trouve: V — 24,3 cc d'azote
t — 23°
H — 723 mm

Calculé pour $C_7H_5N_3O_2$	Trouvé
N. 25,76 %	25,77 %.

B. En solution d'acide acétique.

I. Essai.

1 g de nitrotoluidine diazotée dans les conditions de l'essai III, fut additionné d'acétate de sodium (4 g) afin d'avoir en solution de l'acide acétique comme acide libre. On chauffe dans un bain d'eau, il se dégage 71 cc d'azote.

t — 20°, H — 744 mm ce qui correspond à 43,3 % de nitrotoluidine.

II. Essai.

1 g diazoté et chauffé lentement au bain-marie dégage

V — 28,6 cc d'azote
t — 20°
H — 740 mm

Donc 17,3 % de nitrotoluidine sont transformés en crésol.

Dans cet essai il se forme un produit brun insoluble dans l'eau, on filtre à chaud et l'indazol cristallise de la solution aqueuse, il est presque pur, F. P.: 196°—198°. Recristallisé de l'alcool, il fond à 201°—202°.

III. Essai.

5 g de nitrotoluidine sont diazotés [15 g HCl, 150 g H₂O, 33 cc de nitrite normal], le volume de la solution est porté à 750 cc, on neutralise avec l'acétate de sodium (25 g) et on chauffe lentement au bain-marie au moyen d'une très petite flamme; lorsque le dégagement d'azote est terminé, on hausse la flamme et on peut bouillir.

Recueilli: V — 155 cc d'azote
t — 19°
H — 740^{mm}

18,9 % de la base sont transformés en nitrocrésol, le point de fusion de l'indazol brut est de 198°—200°.

IV. Essai.

10 g de base ont été traités à la fois dans les mêmes conditions que la fois précédente, le rendement en indazol est de 5,11 g. Le corps brun est extrait à l'éther, le résidu de l'éther est dissout dans la potasse caustique (pour dissoudre des mélanges d'indazol et de crésol dans les alcalis on dissout dans peu d'alcool, on ajoute de l'alcali à froid et on dilue avec de l'eau, de cette façon la dissolution s'opère très nettement, ce qui n'est pas le cas en dissolvant directement dans la potasse diluée en chauffant), on introduit de l'acide carbonique, on sépare deux fractions qu'on recristallise:

0,56 g fusible à 190°—195°
0,31 g » à 160°—180°

donc les deux de l'indazol, les eaux-mères sont neutralisées avec de l'acide chlorhydrique, pas de précipité, donc point de crésol ici.

V. Essai.

Mêmes conditions que III.

Azote : V — 158,5^{cc}

t — 22⁰

H — 742^{mm}

L'azote dégagé correspond à 19,0 % de base transformée en nitrocrésol.

On filtre 2,56 g d'indazol, les eaux-mères sont extraites à l'éther et donnent par évaporation de ce dernier 0,26 g d'un produit fusible à 190⁰—195⁰, donc rien que de l'indazol, pas trace de nitrocrésol, tout le nitrocrésol formé se trouve comme combinaison dans le produit brun insoluble dans l'eau.

Le rendement en indazol est de: 2,56 g

0,26 g (éter)

0,435 g (essai IV)

3,255 g

donc 60,6 % de la base.

Le produit brun est soluble dans l'alcool, il est recristallisé de l'alcool dilué d'où on l'obtient en petites verrues couleur orange, il est soluble dans les alcalis caustiques, les acides le reprécipitent; le point de fusion est d'environ 147⁰—150⁰. On a vu ¹⁾ qu'il faut lui attribuer la constitution d'un dérivé monoazoïque et la formule :

NO₂

CH₃

NO₂

CH₃

N — N —

>OH

C. En solution neutre.

4 g de base diazotée sont neutralisés avec 20 g de carbonate de sodium. Il se précipite presque instantanément un produit brun rouge, au bout de cinq minutes il n'y a plus de diazo en solution. Le tout est traité par la potasse caustique à

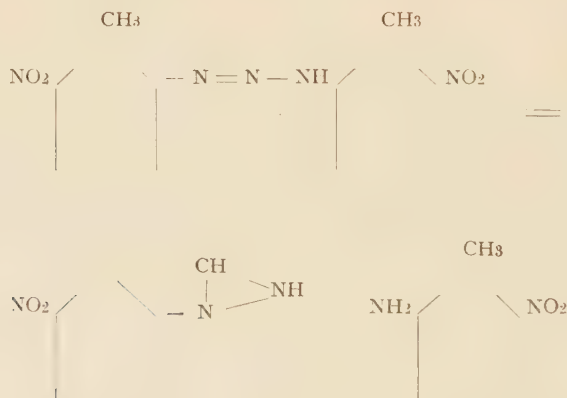
¹⁾ Pag. 28.

froid, on filtre du précipité non dissout, l'acide chlorhydrique précipite de la solution filtrée 2,5 g d'un corps fondant à 192°—196°, il reste 1,4 g du produit insoluble dans la potasse, sans doute le dérivé disazoïque, comme il a été trouvé pour l'orthotoluidine. Le rendement est ici de 57,2 %.

On peut admettre a priori qu'en neutralisant la solution peu à peu avec de l'alcali caustique, l'indazol formé se dissout tout de suite et que les dérivés azoïques ne se forment presque pas. Un essai fait en ajoutant à la solution du diazo de l'alcali caustique goutte à goutte a démontré que la réaction est la même qu'en solution neutre.

D. Par le dérivé diazoamido.

D'après M. Heusler ¹⁾ les indazols s'obtiennent parfois en bouillant le dérivé diazoamido en solution d'acide acétique glacial, suivant l'équation :



On prépare le dérivé diazoamido suivant les méthodes connues. Il est d'un beau jaune, peu soluble dans l'alcool et la benzine, d'où il est recristallisé. Il fond à 191°.

0,189 g donnèrent V — 39,8^{cc} d'azote
t — 23,5°
H — 723^{mm}

¹⁾ B. XXIV, 4156.

	Calculé pour $C_{14}H_{13}N_5O_4$	Trouvé
N.	22,22 %	22,46 %

On fait bouillir 7,5 g de diazoamido dans environ 40 g d'acide acétique glacial pendant une demi-heure. On verse dans l'eau, le précipité est traité par la potasse caustique froide pour en extraire le nitroindazol. La potasse neutralisée par l'acide chlorhydrique donne un précipité orange d'un point de fusion de 184—192°, qui monte par recrystallisation de 201°—202°, donc le nitroindazol recherché.

Le précipité insoluble dans la potasse est recrystallisé, il fond à 88°, la nitro-o-toluidine à 91,5°, il a toutes les propriétés de cette dernière.

Propriétés du métanitroindazol (3).

Il cristallise de l'eau en aiguilles soyeuses, légèrement jaunâtres, il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, très facilement dans l'acétone et l'acide acétique à froid, insoluble dans la ligroïne. Il se dissout dans les alcalis caustiques avec coloration jaune à rouge suivant la concentration, les acides le reprécipitent. Il fond à 201°—202°. Il est un peu volatil à la vapeur d'eau.

- I. 0,1962 g donnèrent V — 44^{cc} d'azote
 t — 16°
 H — 747^{mm}

- II. 0,1428 g donnèrent 0,0442 g d'eau
 0,2692 g d'acide carbonique

	Calculé pour $C_7H_5N_3O_2$	Trouvé
C.	51,53 %	51,41 %
H.	3,07 %	3,44 %
N.	25,76 %	25,69 %

2. Dérivé acétylé du métanitroindazol (3).

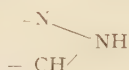


F. P. : 143°—144°

On l'obtient facilement par action de l'anhydride acétique glacial sur le nitroindazol en solution d'acide acétique glacial. Il est facilement soluble dans les dissolvants organiques comme le nitroindazol dont il dérive. Il se dissout dans les alcalis qui le saponifient, la solution devient rouge, lentement à froid, très vite à chaud, ce que M. Grandmougin avait trouvé pour le dérivé acétylé du nitroindazol fusible à 181°.

Les résultats d'une combustion et d'un dosage d'azote, qui avaient donné les chiffres prévus, ont été perdus.

3. Indazol type.



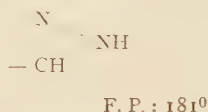
F. P. : 146°—147°

Jusqu'à présent différents auteurs avaient en vain essayé d'obtenir l'indazol type en chauffant une solution diazotée de l'orthotoluidine. Il était possible qu'il se formât en solution d'acide acétique ou en solution neutre. La première méthode n'a pas donné de résultats, mais la seconde a réussi.

A cet effet 10,7 g. de toluidine sont dissouts dans 30 g d'acide chlorhydrique et 300 g d'eau, on diazote avec 100^{cc} de nitrite de sodium normal. On neutralise avec une solution de 35 g de carbonate de sodium dans 200 g d'eau à une température de 0°. La liqueur se trouble, devient brune et il

A cet effet l'orthocrésol (une molécule) fut dissout dans la potasse, on ajoute à cette solution le diazo (une molécule). Comme il a déjà été observé souvent, le monoazo et le disazo se forment ici en même temps, et ils se précipitent sous forme de goudron, qui se solidifie ensuite. On sépare les deux par l'alcool à froid dans lequel le disazo n'est que très peu soluble (on ne peut les séparer par la potasse), on dissout le monoazo dans la potasse, on filtre des matières insolubles et en ajoutant le diazo de l'orthotoluidine, le disazo se précipite immédiatement. Il est brun rouge et fond à 146° — 147° . Il est identique avec le corps obtenu par action du carbonate de sodium sur le diazo-o-toluidine.

4. Métanitroindazol (5).



NO_2

M. Grandmougin avait obtenu en solution d'acide minéral 19 % d'indazol,¹⁾ ce dernier se formerait-il également en solution acétique ou en solution neutre?

A. En solution acétique.

I. Essai.

On diazote 5 g de nitro-o-toluidine fusible à 107° , on ajoute 25 g d'acétate de sodium, le volume est porté à 750° . On chauffe lentement, il se forme une certaine quantité d'un précipité brun, on filtre à chaud; la solution dépose en se refroidissant 3,43 g de flocons jaunâtres fusibles à 177° — 178° , c'est donc l'indazol de M. Grandmougin presque pur. Il se dégage un peu d'azote, nous l'avons recueilli:

¹⁾ Voir pag. 13.

V — 49,2^{cc}

t — 25⁰

H — 742^{mm}

Cela correspond à 5,8 0/0.

L'éther extrait de la solution un produit qu'on dissout dans la potasse, l'acide carbonique en reprécipite deux fractions :

0,36 g F. P.: 163⁰—166⁰

0,08 g „ 162⁰—164⁰

0,44 g d'indazol, nous n'avons pas pu isoler le crésol. Le rendement d'indazol est donc de 3,87 g ou 72,3 0/0, il s'est formé 1,3 g de corps brun qui a la formule brute de l'indazol, comme on le verra, cela correspond à 24 0/0.

Nous avons donc isolé en tout 96,3 0/0, il manque 3,7 0/0, sans doute le nitrocrésol qui nous a échappé, d'après le dégagement d'azote il s'en forme 5,8 0/0.

Si le nitrocrésol formé est en liberté et non en combinaison, on doit pouvoir l'isoler, cette question nous paraissait être importante pour la composition du résidu brun, c'est pourquoi nous fîmes un second essai, en recherchant spécialement le nitrocrésol.

II. Essai.

On opère également avec 5 g de nitrotoluidine.

Recueilli: V — 46,2^{cc} d'azote

t — 25⁰

H — 742^{mm}

Donc 5,44 0/0 de nitrocrésol.

Il cristallise de la solution 3,92 g. de nitroindazol, l'éther extrait de la solution un indazol qui est fractionné par l'acide carbonique en solution alcaline.

On obtient: 0,33 g d'indazol F. P.: 168⁰—170⁰

0,1 g d'une huile qui contient un peu de corps cristallisé, cela ne peut être que le nitrocrésol.

Nous trouvons donc 2 0/0 de crésol au lieu de 5,44 0/0.

Cette fois-ci il ne s'est formé que 0,83 g de produit brun ou 15,4 %. Nous avons dans cet essai :

79,2 % de nitroindazol

15,4 % de corps brun

5,44 % de nitocrésol calculé, dont 2 % isolés.

Total : 100,04 %

Quelle est la composition du corps brun ?

Il est insoluble dans tous les dissolvants organiques usités, on peut pourtant le cristalliser de l'aniline. Son point de fusion est au-delà de 250°. Il a été comburé, deux combustions¹⁾ et deux dosages d'azote donnent les mêmes résultats que pour le nitroindazol. Il est sans doute analogue aux corps que M. Bamberger obtient par l'action de la potasse caustique sur les diazos de la mésidine ou des xylidines etc., qui ont aussi la formule des indazols correspondants.

B. En solution neutre.

5 g de nitrotoluidine diazotée furent neutralisés avec du carbonate de sodium ; il se précipite presque immédiatement un corps orange qui augmente de volume, il s'écoule cependant un certain temps, jusqu'à ce que tout le diazo soit décomposé, alors qu'avec la nitro-o-toluidine fusible à 91,5° la réaction du diazo avait disparu au bout de cinq minutes. Le tout est traité par la potasse, on filtre, les eaux filtrées sont rouge foncé, l'acide chlorhydrique y produit 2,2 g d'un précipité orange fusible à 165°—175°, en le recristallisant une fois de l'eau le point de fusion monte à 177°—178° (au lieu de 181°), c'est donc bien l'indazol de M. Grandmougin avec un rendement de 40—45 % environ. Cette méthode ne donne pas d'aussi bons résultats que la méthode à l'acide acétique.

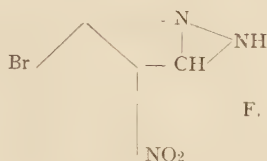
Avec la méthode à l'acide acétique on obtient facilement de grandes quantités de nitroindazol, nous en avons profité pour préparer l'amidoindazol et pour étudier ses colorants azoïques. Nous avons copulé le diazo de l'amidoindazol à 12

¹⁾ Les résultats de ces analyses ont été perdus dans le sinistre.

bases ou phénols différents comparativement avec la déhydrothiotoluidine. Les colorants obtenus teignent le coton directement, les teintes sont plus intenses que celles de la déhydrothiotoluidine, mais elles ne résistent aucunément au savon.

Cela confirme les résultats de M. Grandmougin.¹⁾

5. Dibrome-m-nitroindazol (4. 6. 3).

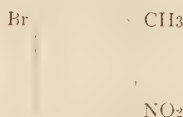


F. P. : 204⁰—205⁰

Br

La dibrome-nitro-o-toluidine

NH₂



F. P. : 103⁰—104⁰

NO₂

Br

fut obtenue de la façon suivante :

On verse la nitro-o-toluidine fusible à 91,5⁰ en solution d'acide acétique glacial dans un peu plus de la quantité théorique de brome ou inversement.

Exemple: On fait tomber goutte à goutte 80 g de brome dilué avec l'acide acétique glacial dans une solution de 36 g de nitrotoluidine dans l'acide acétique glacial. Il se précipite de petits cristaux jaunes qui se dissolvent en partie vers la fin de la réaction, le liquide s'échauffe considérablement, il est inutile de chauffer pour terminer la réaction. A froid le liquide est rempli d'un précipité cristallisé (le bromhydrate

¹⁾ Thèse E. Grandmougin, pag. 38.

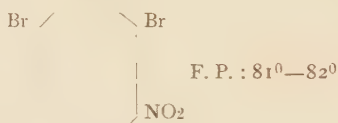
de la dibrome-nitro-o-toluidine). On peut séparer ce précipité, mais il est plus avantageux de traiter le tout par l'eau. On obtient ainsi 67 gr de produit brut qui fond à 102° — 104° (la théorie exige 73,4 g). On le recristallise de l'alcool, il fond à 103° — 104° . Il est facilement soluble dans l'éther, la benzine, la ligroïne, d'où il cristallise en petits cristaux jaunes.

0,2438 g donnèrent V — 20,3^{cc} d'azote
t — 18⁰
H — 738^{mm}

	Calculé pour $C_7H_6N_2Br_2O_2$	Trouvé
N.	9,03 %	9,33 %

Un dosage de brome a été fait avec de bons résultats¹⁾.
La dibrome-o-nitro-p-toluidine

NH₂



CH₃

s'obtient de la même façon, elle fond à 81° — 82° et cristallise de l'alcool en petits cristaux jaunes. On la recristallise de l'alcool méthylique pour la purifier.

0,2575 g donnèrent V — 20,4^{cc} d'azote
t — 22⁰
H — 757^{mm}

	Calculé pour $C_7H_6N_2Br_2O_2$	Trouvé
	9,03 %	8,89 %

Un dosage de brome a donné de bons résultats.¹⁾

L'élimination du groupe amido réussit avec le nitrite d'amylo et le stannite de sodium pour les deux dérivés dibromés. Avec le nitrite d'amylo on obtient dans le cas du dé-

¹⁾ Les résultats de cette analyse ont été perdus dans le sinistre.

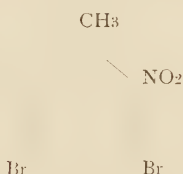
révivable fusible à 103°—104° 10 à 20 % d'indazol, mais le rendement est meilleur que par le stannite de sodium.

On dissout la base dans l'alcool absolu, on ajoute l'acide sulfurique concentré, puis du nitrite d'amyle en excès. Le précipité formé se dissout en chauffant peu à peu jusqu'à l'ébullition (forte odeur d'aldéhyde). On sépare l'indazol formé avec la potasse caustique et on distille à la vapeur d'eau.

Pour la méthode avec le stannite de sodium on diazote et on verse dans une solution de stannite qui contient un excès de soude caustique, en présence de glace, il se dégage une grande quantité d'azote. On laisse reposer et on distille à la vapeur d'eau.

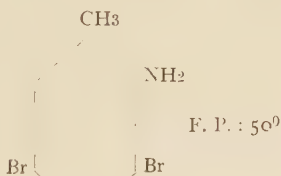
La méthode au nitrite d'amyle est préférable dans les deux cas, elle est plus facile et donne un rendement supérieur.

On obtient des deux dérivés dibromés le même dibrome-nitrotoluène :



Il est soluble dans tous les dissolvants organiques, on le cristallise de l'alcool méthylique. Il est blanc. Il fond à 66°—67°. Un dosage d'azote a donné de bons résultats.¹⁾

Par réduction on obtient la dibrome-o-toluidine :



¹⁾ Voir note page 52.

Formation de l'indazol.

I. Essai.

1 g de dibrome-nitro-o-toluidine fusible à 103° — 104° est dissout dans 30 g d'acide sulfurique concentré, on ajoute 15 g d'eau, on refroidit à la pompe, le sulfate cristallise en partie. On diazote avec $4,5^{\text{cc}}$ de nitrite normal, le précipité blanc se dissout en partie, mais augmente ensuite, il est pourtant différent du premier qui devenait jaune par l'eau, tandis que celui-ci est soluble dans l'eau, c'est le dérivé diazoïque. On le verse dans 100 g d'eau et on chauffe lentement, puis au bouillon, il se précipite un corps jaunâtre en flocons.

Recueilli: V — $15,6^{\text{cc}}$ d'azote
t — 19°
H — 740^{mm}

cela correspond à 19 % de la base. Le point de fusion est de 178° — 185° , on dissout dans la potasse, filtre d'une petite quantité de matières insolubles, puis on précipite par l'acide carbonique et on recristallise l'indazol. Son point de fusion est de 204° — 205° .

II. Essai.

2,5 g de dérivé dibromé sont diazotés, le diazo est filtré, redissout dans l'eau et chauffé, il dégage 14^{cc} d'azote, t — 21° , H — 742^{mm} . Cela correspond à 8,6 %, en admettant que le diazo filtré représente 2 g du dérivé dibromé; le point de fusion du produit brut est 200° — 202° . On voit que l'acidité de la solution n'est pas sans influence sur le rendement, ce que M. Grandmougin avait déjà constaté.

Le 4.6 dibrome-3-nitroindazol cristallise de l'alcool en aiguilles blanches légèrement verdâtres. Il est insoluble dans l'eau, mais facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine, très facilement soluble dans l'acétone et l'acide acétique à froid, insoluble dans la ligroïne. Il se dissout dans les alcalis caustiques avec une coloration jaune à rouge, suivant la concentration, les acides le reprécipitent. Il fond à 204° — 205° , les

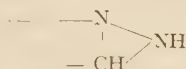
deux atomes de brome n'élèvent le point de fusion que de trois degrés.

I. 0,2713 g donnèrent V — 36,1^{cc} d'azote
 t — 23⁰
 H — 734^{mm}

II. 0,1913 g donnèrent 0,2252 g de bromure d'argent.

	Calculé pour $C_7H_3N_3Br_2O_2$	Trouvé
N.	13,08 %	13,29 %
Br.	49,84 %	50,09 %

6. Paranitroindazol.



F. P. : 208⁰

NO₂

2 g de paranitro-o-toluidine fusible à 128⁰—129⁰ furent diazotés [20 g HCl, 40 g H₂O, 13,5^{cc} NaNO₂ ¹/₁, volume = 300^{cc}] et neutralisés avec un excès d'acétate de sodium, puis chauffés lentement au bain-marie.

Recueilli: V — 147^{cc} d'azote
 t — 23⁰
 H — 740^{mm}

D'après cela 43,8 % de la base sont transformés en nitro-crésol. Il se forme 0,84 g d'indazol, ce qui correspond à un rendement de 39,2 %.

Un autre essai fait dans les mêmes conditions avec 5 g de nitrotoluidine donne 2,11 g d'indazol, ce qui équivaut à 39,3 %.

Le paranitroindazol cristallise en aiguilles soyeuses, c'est le seul nitroindazol qui soit parfaitement blanc. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, très facilement soluble à froid

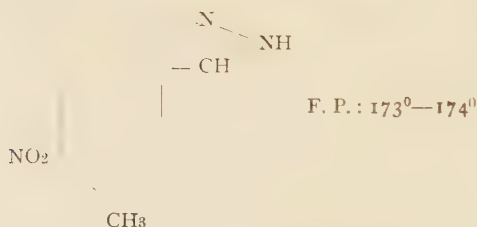
dans l'acétone et l'acide acétique, et insoluble dans la ligroïne. Il fond à 208°. Sa solution concentrée dans les alcalis caustiques est rouge, lorsqu'elle est très diluée, elle est jaune, les acides le reprécipitent. Il est un peu volatil à la vapeur d'eau.

- I. 0,1246 g donnèrent 0,2378 g d'acide carbonique et 0,0403 g d'eau.
 II. 0,0616 g donnèrent V — 14,2^{cc} d'azote,
 t — 21°
 H — 746^{mm}

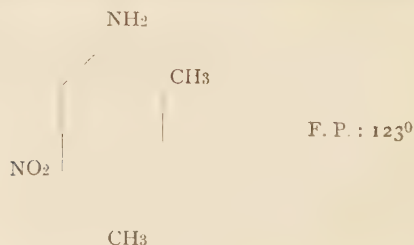
	Calculé pour C ₇ H ₅ N ₃ O ₂	Trouvé
C.	51,53 %	52,05 %
H.	3,07 „	2,91 „
N.	25,77 „	25,75 „

Le résidu insoluble dans l'eau, qui se forme à côté de l'indazol, est soluble dans l'alcool et en partie dans la soude caustique, d'où les acides le reprécipitent. Nous n'avons pas déterminé sa nature.

7. Paraméthyl-5-nitroindazol.



En chauffant le diazo de la nitro-m-xylylidine



neutralisé par l'acétate de sodium, il se dégage de l'azote et il se forme un volumineux précipité rouge ponceau, la solution filtrée à chaud dépose en se refroidissant une petite quantité de précipité jaunâtre qui est l'indazol correspondant.

Nous avons tâché de trouver les meilleures conditions pour la formation de l'indazol, car le rendement est faible.

10 g de nitro-m-xylidine diazotée [30 g HCl, 300 g H₂O, 61^{cc}NaNO₂^{1/1}] furent neutralisés avec 45 g d'acétate de sodium. Le volume est porté à 1000^{cc}, 1250^{cc} et 1500^{cc}, on chauffe comme toujours et on filtre à chaud, la solution dépose l'indazol qu'on sépare par filtration et on extrait les eaux-mères à l'éther. Les résultats sont les suivants :

	a) 1000 ^{cc}	b) 1250 ^{cc}	c) 1500 ^{cc}
par filtration :	0,28 g	0,285 g	0,29 g
par extraction :	0,25 »	0,24 »	0,295 »
	0,53 g	0,525 g	0,585 g

Le point de fusion du précipité est de 165°—170°
celui des extractions de 162°—164°

Un essai fait avec 10 g d'après c) est extrait directement par l'éther, on obtient 0,64 g et un essai fait avec 20 g donne 1,34 g d'un produit fondant à 162°—165°.

Des essais¹⁾ dans les mêmes conditions, mais où l'on abandonne le diazo à température ambiante ont donné les mêmes résultats.

D'après le point de fusion l'indazol obtenu ainsi contient encore du nitroxylénol. 3,56 g du produit brut sont dissouts dans la potasse caustique et fractionnés par l'acide carbonique.

La première fraction de 3,22 g fond à 172°—174°, l'autre de 0,24 g est mi-huileuse, mi-solide, elle contient environ 0,1 g de xylénol, ce qui équivaut à 2% de xylénol, il reste donc pour l'indazol 3,46 g, c'est-à-dire 6,26%.

La quantité d'azote dégagé a été mesuré deux fois, en partant d'un gramme de nitroxylidine.

I.	V — 56,8 ^{cc}	II.	V — 61 ^{cc}
	t — 19°		t — 22°
	H — 742 ^{mm}		H — 740 ^{mm}

¹⁾ Les notes ont été perdues, nous n'avons pas refait ces essais.

D'après I. 37,8⁰/₀ de la base sont transformés en xylénol
 » II. 39,8⁰/₀ » » » » » »
 en moyenne 38,8⁰/₀.

Le paraméthyl-5-nitroindazol cristallise en aiguilles soyeuses, c'est l'unique nitroindazol qui soit jaune. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, déjà à froid dans l'acétone et dans l'acide acétique, insoluble dans la ligroïne.

La solution dans les alcalis caustiques est jaune à rouge suivant la concentration, il y est plus difficilement soluble que l'indazol non méthylé fusible à 181°. Il commence à fondre à 170° et se transforme à 173°—174° en un liquide jaune clair. Il ne semble pas être volatil à la vapeur d'eau.

0,0944 g donnèrent V — 20,2^{cc} d'azote
 t — 22⁰
 H — 741^{mm}

	Calculé pour C ₈ H ₇ N ₃ O ₂	Trouvé
N.	23,73 ⁰ / ₀	23,55 ⁰ / ₀

La composition du corps rouge ponceau qui se forme abondamment à côté de l'indazol a été discutée parmi les « produits secondaires de la décomposition des dérivés diazoïques en solution acétique, » nous décrirons brièvement les expériences.

1 g de nitro-m-xylidine fusible à 123° est diazoté, on partage la solution du diazo en deux parties égales, on ajoute la première moitié à une solution de 0,5 g du nitroxylénol

OH

CH₃

NO₂

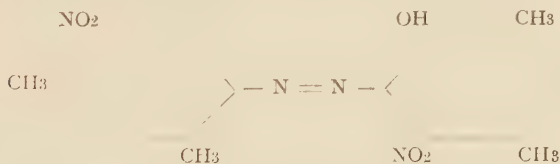
CH₃

dans 750^{cc} d'eau, l'autre moitié est portée également au même volume. On chauffe les deux solutions de la même façon, il se forme le précipité rouge, on filtre à chaud sur filtre pesé.

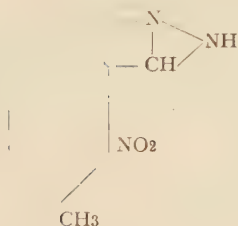
La solution qui contenait le xylénol donne 0,63 g de produit rouge, l'autre donne 0,48 g de produit rouge. La théorie exige 0,52 g. De cet essai nous pouvons conclure que dans le premier cas il s'est formé du dérivé mono-azoïque (0,15 g), mais comme le diazo se décompose lui-même en donnant le corps rouge, le rendement ne peut être théorique.

On refait les mêmes essais à froid, car la décomposition étant plus lente, la différence sera probablement plus grande. Au bout de deux heures il y a un précipité rouge dans l'essai avec le nitroxylénol (A), dans le second (B) la solution commence à se colorer. Dans la quatrième heure le précipité en A devient volumineux, en B il commence à se former, au bout de 28 heures il n'y a plus de diazo en liberté en A, mais encore en B. On filtre sur filtre pesé, nos prévisions ne nous ont pas trompés, il y a 0,72 g donc 0,24 g de dérivé monoazoïque se sont formés. Ce précipité se comporte comme celui qu'on obtient par décomposition du diazo seul.

Il est insoluble dans tous les dissolvants organiques utilisés, à part le chloroforme, dont il est précipité par les autres, mais dont nous n'avons pu le cristalliser, pas plus de l'aniline, où il est également soluble. Le produit précipité du chloroforme par l'éther a été analysé, d'après le dosage d'azote¹⁾ il a la composition d'un dérivé monoazoïque.



8. Paraméthyl-3-nitroindazol.



F. P.: 198⁰-199⁰.

¹⁾ Ces résultats perdus n'ont pas été refaits.

²⁾ B. XVII, 2428.

En nitrant la métaxyldine en solution sulfurique il se forme la nitro-m-xyldine



F. P. : 123°



à côté d'une petite quantité de la nitro-m-xyldine :



F. P. : 79°



D'après M. Grevink le rendement de cette dernière est 10 à 12 %.

Nous avons nitré 300 g de métaxyldine à la fois et cristallisé le produit de la nitration fractionnement de l'alcool. Pour purifier les dernières eaux-mères, nous avons transformé la base en chlorhydrate; le chlorhydrate cristallisé était celui de la nitro-m-xyldine fusible à 79°, les eaux-mères contenaient le chlorhydrate des deux, d'après cela le chlorhydrate de la base fusible à 79° est plus difficilement soluble dans l'eau que celui de la nitro-m-xyldine fusible à 123°, un essai comparatif le confirme.

Dans une seconde nitration, nous mîmes cette remarque à profit, sur 282 g de nitro-m-xyldines cristallisées nous avons isolé 11 g de la base fusible à 79°, donc 3,9 %. M. Grevink a exagéré son rendement.

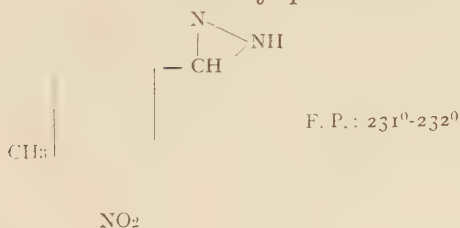
Formation de l'indazol.

6 g de nitro-m-xylylidine diazotée [40 g HCl, 160 g H₂O, 38^{cc} NaNO₂ ^{1/1}] furent neutralisés avec l'acétate de sodium et chauffés comme d'habitude, le volume étant d'un litre. Il y a dégagement d'azote et il se forme aussi un corps rouge ponceau qui à chaud paraît se décomposer, car il brunit et dégage de l'azote. Par analogie nous pouvons admettre que ce produit rouge a la composition d'un dérivé monoazoïque en ortho.¹⁾ La solution filtrée dépose quelques cristaux jaunâtres, on extrait le tout à l'éther, par évaporation de ce dernier on obtient 0,57 g d'indazol fondant à 185°—188°, ce qui fait 8,8 %. En décomptant 0,8 % pour le crésol, nous avons un rendement de 8 %. Pour le purifier, on le dissout dans la potasse et reprécipite par l'acide carbonique, puis il est cristallisé de l'alcool dilué.

Le paraméthyl-3-nitroindazol cristallise de l'eau en aiguilles d'un blanc légèrement jaunâtre. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, excessivement facilement dans l'acide acétique et l'acétone, insoluble dans la ligroïne. La solution dans la potasse est comme celle des indazols précédents. Il fond à 198°—199°.

	0,0970 g donnèrent	V — 20,7 ^{cc} d'azote
		t — 21°
		H — 740,5 ^{mm}
	Calculé pour C ₈ H ₇ N ₃ O ₂	Trouvé
N.	23,73 %	23,66 %

9. 5-Méthyl-p-nitroindazol.



¹⁾ Voir pag. 30.

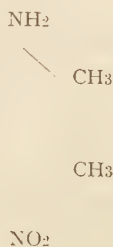
La p-nitro-p-xylylidine a été préparée par nitration de la paraxylylidine dans l'acide sulfurique concentré. On verse sur la glace, la base se précipite, on la purifie par transformation en chlorhydrate et recristallisation de l'alcool.

La diazotation ne va pas aussi nettement ici qu'avec les deux nitro-m-xylylidines précédentes; on peut diazoter en solution d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.

10 g de la base sont dissouts dans 100 g d'acide chlorhydrique concentré et 200^{cc} d'eau, on diazote avec 62^{cc} de nitrite normal. Il se forme un léger précipité floconneux. En dissolvant la base dans l'acide sulfurique concentré et en ajoutant peu d'eau on arrive à diazoter sans précipité, mais nous avons donné la préférence à l'acide chlorhydrique, on sépare du précipité par filtration. Le volume est porté à 1500^{cc} et on neutralise avec l'acétate de sodium; le chauffage a lieu comme d'habitude, il se forme un volumineux précipité rouge ponceau comme dans les deux cas précédents. On filtre à chaud, à froid il se précipite une certaine quantité de produit cristallin jaune clair, il fond en partie avant 110°, il contient donc le nitroxylénol correspondant, nous fractionnons le mélange par l'acide carbonique. On obtient de cette façon 0,78 g de produit cristallisé en partant de 20 g de nitroxylidine.

Le rendement est de 3,76 %.

Le 3-méthyl-p-nitroindazol cristallise de l'eau en aiguilles blanches légèrement verdâtres. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther, difficilement dans la benzine, excessivement facilement et déjà à froid dans l'acide acétique et l'acétone, par contre il est tout à fait insoluble dans la ligroïne. La couleur de sa solution dans les alcalis est comme celle des précédents. Il fond à 231°—232°, tandis que l'indazol de la p-nitro-o-toluidine dont il dérive, ne fond qu'à 208°, c'est une exception à la règle des points de fusion que nous avons trouvée. Il serait intéressant de connaître le point de fusion de l'indazol dérivant de la p-nitro-o-xylylidine :

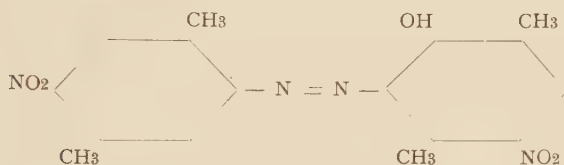


L'analyse confirme la formule :

0,1233 g donnèrent V — 26,4^{cc} d'azote
t — 24⁰
H — 746^{mm}

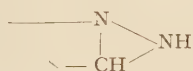
	Calculé pour C ₈ H ₇ N ₃ O ₂	Trouvé
N.	23,73 %	23,55 %

Le produit rouge qui se forme en quantité abondante à côté de l'indazol par décomposition du diazo est peut-être le dérivé monoazoïque en ortho :



quoique peu probable, car le paranitrophénol ne forme pas de dérivés azoïques, étant trop acide, les deux groupes méthyl diminuent peut-être l'acidité.

10. 5-Méthyl-3-nitroindazol.

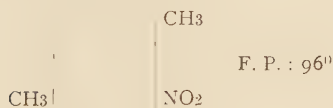


F. P. : 206-207⁰

CH₃ | NO₂

Pour obtenir le point de départ, la nitro-p-xylylidine

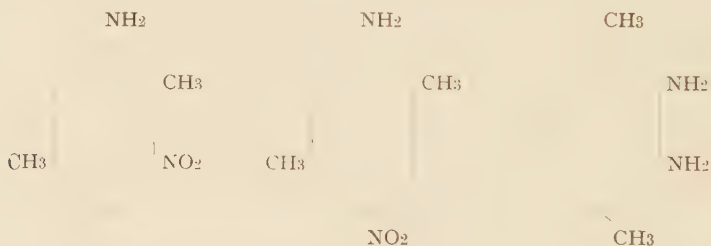
NH₂



F. P. : 96⁰

nous avons binitré le paraxylène d'après les indications de MM. Noelting & Geissmann ¹⁾.

On fait tomber goutte à goutte 50 g de paraxylène dans un mélange de 200 g d'acide nitrique fumant (1,475 = 84,45%) et de 100 g d'acide sulfurique concentré en refroidissant à la pompe. Lorsque tout le paraxylène est versé dans l'acide, on aperçoit des cristaux dans le mélange, il s'est donc déjà formé du binitro-p-xylène, car le mononitro est liquide. On chauffe au bain-marie — d'après MM. Noelting & Geissmann pendant 24 heures — nous avons interrompu le chauffage au bout d'une heure, la couche huileuse s'est entièrement solidifiée à froid. On recristallise une fois de l'alcool et on réduit le binitro-p-xylène en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré au bain-marie. Lorsqu'il ne se précipite plus de soufre on évapore l'alcool à sec, on reprend par l'acide chlorhydrique à chaud et on filtre des matières insolubles. D'après la littérature ²⁾ nous devons avoir un mélange de :



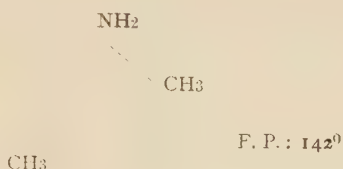
Le point de fusion de la base brute est 84°—86°. On la fractionne par précipitation avec l'ammoniaque de la solution dans l'acide chlorhydrique.

1.	F. P. :	130° — 135°
2.	»	105° — 115°
3.	»	92° — 93°
4.	»	93° — 94°
5.	»	93° — 94°
6.	»	92° — 93°

¹⁾ B. XIX, 145.

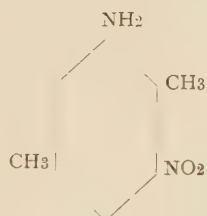
²⁾ Voir page 35. 5.

Les fractions 1 et 2 contiennent en grande partie la nitro-
p-xylidine

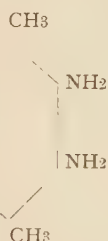


en les recristallisant, le point de fusion monte à 142°.

Les fractions 3 à 6 donnent par recristallisation une
nitro-p-xylidine qui fond à 96°, c'est donc



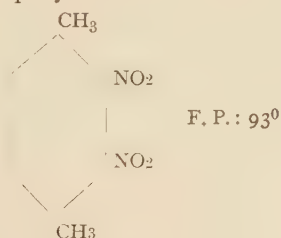
Nous n'avons pas pu isoler



En ajoutant le chlorure ferrique aux eaux-mères, on n'obtient
pas de coloration rouge, il faut en conclure l'absence de l'or-
thodiamine.

Nous avons voulu nous rendre compte de la réaction en
la poursuivant quantitativement, pour savoir :

1° Si le binitro-p-xylène



est attaqué par l'hydrogène sulfuré,

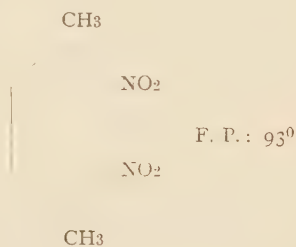
2° Si la diamine ne nous avait pas peut-être échappé,

3° Pour connaître le rendement de la p-nitro-p-xylidine fusible à 142°, donc aussi celui du binitro-p-xylyène correspondant, qui est 3% d'après M. Lellmann ¹⁾.

50 g de paraxylène sont binitrés comme précédemment, au bout de 20 minutes on retire le mélange de la nitration du bain-marie, la réaction est terminée. On cristallise une fois de l'alcool et on isole ainsi 84 g de binitro-p-xylyène, la théorie demande 92,5 g. Les 84 g sont réduits par le sulfhydrate d'ammoniaque, il se précipite 29 g de soufre, nous avons 25 g de nitro-p-xylidines brutes.

5 g fondent à 120° — 125°
20 g » » 80° — 85°.

Il n'y a donc que 35,2 % des binitro-p-xylyènes transformées en nitro-p-xylidines. Par réduction des 35,2 % de binitro-p-xylyènes, il ne se forme théoriquement que 14,5 g de soufre, (la moitié du soufre recueilli) nous avons donc un excès de soufre. Pourtant nous n'avons pas pu isoler la diamine, le binitro-p-xylyène



est sans doute réduit en partie et transformé en un dérivé contenant du soufre. Nous n'avons pas poursuivi l'étude de la question.

Formation de l'indazol.

Nous avons refait l'essai en solution chlorhydrique en mesurant l'azote dégagé.

¹⁾ A. 228, 251.

Recueilli pour un gramme de nitro-xylidine :

V — 152,5^{cc} d'azote

t — 20°

H — 748^{mm}

101,4 % de base sont transformés en nitroxylénol; l'excédent 1,4 % provient de l'air de l'acide carbonique. Ce résultat confirme celui de M. Gurwitsch ¹⁾.

En solution d'acide acétique il se forme de l'indazol à côté d'un précipité brun rouge insoluble dans l'eau, il se dégage un peu d'azote. 2 g de la base fusible à 96° sont diazotés comme d'habitude, on neutralise avec de l'acétate de sodium et on porte le volume à 300^{cc}; l'indazol n'est pas complètement entré en solution, car on extrait du produit brun à l'eau bouillante 0,14 g d'indazol, le rendement total est de 0,56 g d'indazol.

Nous augmentons le volume à 500^{cc}.

Dégagé: V — 78^{cc} d'azote

t — 20°

H — 748^{mm}

26 % de la base sont transformés en nitroxylénol. — Il se forme 0,95 g d'indazol, c'est-à-dire 44,5 %.

Un autre essai avec 5 g de nitro-p-xylidine dont le volume était de 1500^{cc} donne un rendement de 2,85 g, donc 53,4 %.

Le 5 méthyl-3-nitroindazol cristallise de l'eau en aiguilles soyeuses d'un blanc légèrement jaunâtre, il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; déjà à froid dans l'acide acétique et l'acétone, il est par contre insoluble dans la ligroïne. La coloration de sa solution dans les alcalis est comme celle des précédents. Il fond à 206°—207°, mais pas très nettement.

0,0632 g donnèrent V — 13,6^{cc} d'azote

t — 21°

H — 745^{mm}

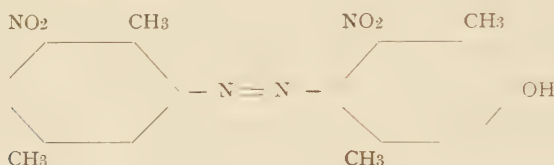
Calculé pour C₈H₇N₃O₂ Trouvé

23,73 %

24,00 %.

¹⁾ Voir page 8.

Le corps brun est soluble dans l'alcool, dont il cristallise en petits cristaux oranges; nous l'avons cristallisé de l'alcool dilué, il fond à 226° — 227° , il est soluble dans la potasse caustique, les acides le reprécipitent. Nous avons en moyenne 48,9% de base transformée en indazol, il reste donc 51,1% dont 26% sont transformés en xylénol, 25,1% du diazo ont donné le produit fusible à 226° — 227° , qui ne peut-être que le dérivé monoazoïque.



Un dosage d'azote confirme sa composition.

0,2099 g donnèrent V — 30,9^{cc} d'azote

t — 22°

H — 747^{mm}

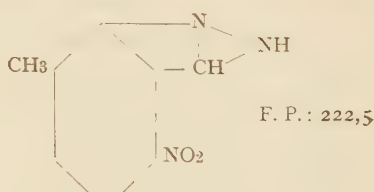
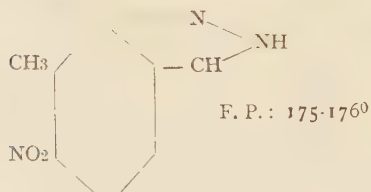
Calculé pour $C_{16}H_{16}N_4O_5$

16,28%

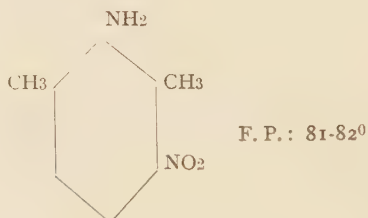
Trouvé

16,38%

11 & 12. 6-Méthyl-5-nitroindazol et 6-Méthyl-3-nitroindazol.



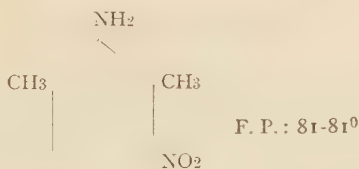
La nitro-m-xylidine voisine



a été obtenue par nitration de l'acéto-m-xylidine voisine fusible à 176,5° en solution sulfurique.

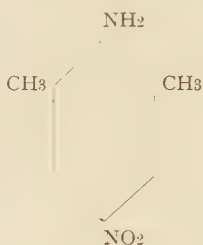
13,5 g de dérivé acétylé sont dissouts dans 80 g d'acide sulfurique concentré, on y laisse tomber goutte à goutte un mélange de 8,3 g d'acide nitrique concentré et de 30 g d'acide sulfurique conc., la température ne doit pas dépasser 0°. On abandonne la nitration pendant une heure à température ambiante et on ajoute une partie d'eau pour cinq parties du mélange de la nitration, puis on chauffe, entre 170° et 175° la couleur devient brune et on remarque un dégagement d'acide acétique, le dérivé acétylé est saponifié. On verse sur la glace, il se précipite une petite quantité de dinitro-m-xylidine¹⁾, qu'on sépare par filtration, la base mononitrée est précipitée par l'ammoniaque et recristallisée de l'alcool.

La métaxylidine voisine a été préparée par MM. Noëlting et Forel (B. XVIII, 2676), ils ont trouvé que le dérivé acétylé n'était pas saponifié par l'acide sulfurique à 25 0/0, mais par l'acide chlorhydrique concentré sous pression à 150 0/0. Plus tard, MM. Noëlting et Pick (B. XXI, 3150) ont isolé la métaxylidine voisine du mélange des xylydines, en mettant cette propriété de l'acétyl-m-xylydine à profit. La nitration de cette métaxylydine a été faite par MM. Noëlting et Stöcklin (B. XXIV, 568), ils ont nitré le dérivé acétylé en solution sulfurique et dans l'acide nitrique fumant, ils ont obtenu la même nitrométaxylydine



La fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse a mis gracieusement à notre disposition le dérivé acétylé de la nitro-m-xylydine voisine, elle nitre le métaxylène pur, réduit les dérivés nitrés et sépare les acétyl-m-xylydines par une saponification à l'acide sulfurique dilué, l'acétyl-m-xylydine fusible à 176,5° ne se saponifie pas, il fond à 176°—177° et est tout à fait pur, il n'est pas nécessaire de le recristalliser.

En nitrant avec l'acide nitrique fumant, MM. Nœlting et Stœcklin n'avaient pu obtenir la p-nitro-m-xylidine :



mais ils avaient fait ces essais avec très peu de matière première.

Nous avons répété la nitration avec 10 g d'acéto-m-xylidine en fractionnant la base nitrée par précipitation avec l'ammoniaque. Les fractions ont les points de fusion suivants :

1. F. P.: 79°—80°
2. » 79°—80°
3. » 80°—81°
4. » 81°—82°

La base recherchée ne se forme pas.

Formation de l'indazol.

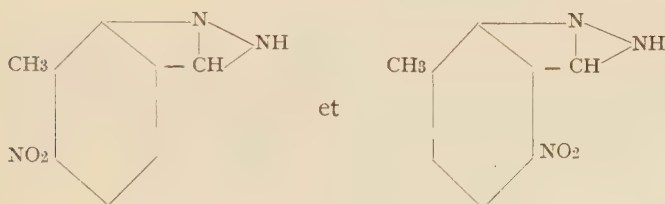
Deux essais on été faits avec la nitro-m-xylidine en solution chlorhydrique. 1 g diazoté comme d'habitude [3 g HCl, 30 g H₂O, 6,2^{cc} NaNO₂ ¹/₁, volume = 150^{cc}] et chauffé lentement dégage :

I. V — 142 ^{cc}	II. V — 140 ^{cc}
t — 22°	t — 23°
H — 745 ^{mm}	H — 747 ^{mm}

¹) La quantité du dinitro augmente avec l'élévation de la température durant la nitration; si l'on nitre trop vite, la température s'élève rapidement et il ne se forme que le dérivé binitré. —

Cela correspond à 93,4⁰/₀ et à 91,9⁰/₀ de base transformée en nitroxylénol, en moyenne 92,7⁰/₀, il doit donc s'être formé 7⁰/₀ d'indazol. La solution filtrée à chaud d'une huile jaune qui surnage dépose en se refroidissant des cristaux blancs qui furent recueillis et fractionnés par l'acide carbonique en solution potassique. On obtient ainsi une quantité minime d'un produit blanc fondant à 217⁰—218⁰, c'est donc bien l'indazol.

La constitution de tous les nitroindazols précédents n'a jamais offert de difficulté, mais ici nous avons deux alternatives:



Nous n'avons pas essayé de constater si l'indazol formé en solution chlorhydrique était un mélange des deux ou seulement l'un des deux représentants, car le rendement est bien faible. Nous avons pris recours à la méthode à l'acide acétique.

I. Essai.

Cet essai a été fait avec 2 g de nitro-m-xylylidine voisine. La solution dégage très peu d'azote et il se forme un précipité brun assez volumineux. La solution filtrée à chaud dépose en se refroidissant un précipité blanc légèrement jaunâtre qui fond à 171⁰, la quantité de ce produit est environ un tiers du produit brun séparé par filtration, et comme le dégagement d'azote est très faible, il faut en conclure que le précipité brun est ou le corps de M. Bamberger ou de l'indazol difficilement soluble, peut-être l'isomère de celui que nous avons obtenu dès la première opération. Nous avons extrait le produit brun

successivement avec 150 à 200 g d'eau bouillante et nous avons obtenu des indazols qui sont les points de fusion suivants:

1. F. P.: 200^0-203^0
2. » 223^0-224^0
3. » 223^0-225^0

en outre il reste un petit résidu brun. —

Nous avons donc ici sans doute les deux isomères dont l'un a un point de fusion plus élevé que l'autre tout en étant plus difficilement soluble dans l'eau. Nous avons poursuivi la réaction quantitativement.

II. Essai.

5 g de nitro-m-xylidine voisine diazotée ont fourni:

$$\begin{aligned} V &= 76,4^{cc} \text{ d'azote} \\ t &= 20^0 \\ H &= 745^{mm} \end{aligned}$$

D'après cela 10⁰/₀ de base sont transformés en nitroxylnol. Les fractions obtenues par extraction à l'eau bouillante sont les suivantes:

1.	2,01 g	E.P.:	172^0-174^0
2.	0,82 g	»	210^0-212^0
	0,09 g	»	185^0-195^0
3.	0,8 g	»	221^0-223^0
4.	0,3 g	»	221^0-223^0
	4,02 g d'indazol ou 75,4 ⁰ / ₀		

Il s'est formé 0,175 g de résidu brun, ce qui correspond à 3,2⁰/₀, nous avons donc:

Indazol	—	75,4 ⁰ / ₀
Nitroxylnol	—	10,0 »
Produit brun	—	3,2 »
Total		88,6 ⁰ / ₀

Il y a donc encore 11,4⁰/₀ d'indazol qui se trouvent dans les eaux-mères, ce qui porte le rendement à 86,8⁰/₀ en indazol;

nous n'avons pas extrait ces 11,4⁰%, vu la quantité des eaux-mères (4 à 5 litres).

III. Essai.

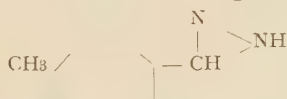
Cet essai a été fait avec de plus grandes quantités, il a donné les fractions suivantes:

1. F. P.:	178 ⁰ —179 ⁰	5,57 g
2. »	187 ⁰ —210 ⁰	1,75 g
3. »	223 ⁰ —225 ⁰	4,65 g
4. »	221 ⁰ —223 ⁰	
5. »	222 ⁰ —224 ⁰	
6. »	222 ⁰ —224 ⁰	

Nous avons refractionné par extraction à l'eau et avons ainsi isolé deux indazols dont les points de fusion sont 175⁰—176⁰ et 222,5⁰. Nous n'avons pas établi les rendements relatifs des deux indazols, toujours voit-on que le dérivé fondant plus bas que l'autre se forme en plus grande quantité, sans compter les 11,4⁰% contenus dans les eaux-mères qui se composent sans doute en grande partie de celui-ci, vu la différence de solubilité dans l'eau.

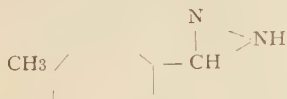
Quelle est la constitution des deux indazols?

Nous avons donné au dérivé fondant à 175⁰—176⁰ la formule de l'indazol de M. Grandmougin, donc:



NO₂

et à l'indazol fusible à 222,5⁰ la formule de l'indazol de la nitro-o-toluidine fusible à 91,5⁰, donc:



NO₂

Et ceci en vertu de trois raisons:

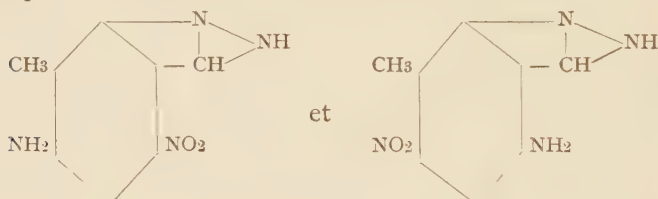
1^o Nous avons constaté dans les «propriétés des nitro-indazols»¹⁾ que les points de fusion d'une même série se rapprochent beaucoup, 175^o—176^o sera de la série de 181^o et 222,5^o plutôt de la série de 201^o—202^o.

2^o L'indazol fusible à 181^o est plus facilement soluble dans l'eau que l'indazol fusible à 201^o—202^o, de même que l'indazol fusible à 175^o—176^o est plus facilement soluble dans l'eau que l'indazol fusible à 222,5^o.

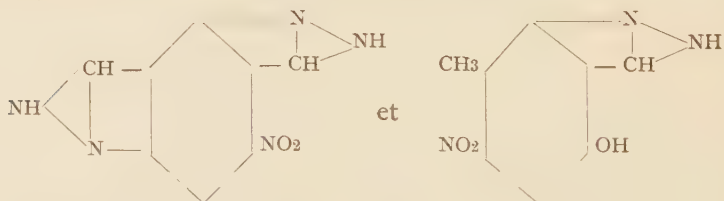
3^o Le rendement en indazol fusible à 181^o est plus grand que celui de l'indazol fusible à 201^o—202^o (79^{0/0} et 60^{0/0}), ce qui est également le cas pour les deux indazols en question.

On pourrait peut-être établir la constitution des deux indazols de la façon suivante:

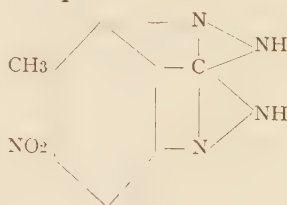
En réduisant le groupe nitro et en nitrant en solution sulfurique on obtiendrait:



En chauffant les diazos de ces bases il se formerait probablement:



et peut-être une petite quantité de



¹⁾ Voir pag. 25.

Le diindazol serait facile à caractériser.

Le 6-méthyl-5-nitroindazol fusible à 175° — 176° cristallise de l'eau en aiguilles soyeuses d'un blanc légèrement jaunâtre. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, excessivement facilement dans l'acide acétique et l'acétone à froid, insoluble dans la ligroïne. La solution dans les alcalis caustiques est jaune à rouge suivant la concentration. Il ne fond pas très nettement.

0,1541 g	donnèrent V	— 33,2 ^{cc}	d'azote
	t	— 25 ⁰	
	H	— 745 ^{mm}	
Calculé pour $C_8H_7N_3O_2$		Trouvé	
23,73 %		23,79 %	

Le 6-méthyl-3-nitroindazol cristallise de l'eau comme le précédent, mais il est moins soluble dans l'eau que lui. Il paraît être plus facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solubilité dans les autres dissolvants est la même. Il fond nettement à $222,5^{\circ}$.

0,0657 g	donnèrent V	— 14,4 ^{cc}	d'azote
	t	— 25 ⁰	
	H	— 745 ^{mm}	
Calculé pour $C_8H_7N_3O_2$		Trouvé	
23,73 %		23,95 %	

Le corps brun qui se forme à côté de l'indazol est soluble dans l'alcool, il a été cristallisé de l'alcool dilué et fond vers 258° — 260° . Pour voir s'il contient encore de l'indazol, une partie de la solution alcoolique a été diluée avec de l'eau bouillante, on filtre du précipité et on refroidit à la pompe, point de précipité, donc absence d'indazol.

0,0778 g	donnèrent V	— 15 ^{cc}	d'azote
	t	— 20 ⁰	
	H	— 745 ^{mm}	
Calculé pour $C_8H_7N_3O_2$	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{16}N_4O_5$	
23,73 %	21,61 %	16,28 %	

La constitution de ce corps a été discutée parmi les «produits secondaires de la décomposition des dérivés diazoïques en solution acétique», nous n'y reviendrons pas. —

13. 4,6-Diméthyl-5-nitroindazol.



F. P : 180-181°

NO₂

CH₃

En nitrant la mésidine en solution sulfurique, MM. Noëlting et Stœcklin ¹⁾ ont préparé la nitromésidine fusible à 73°—74°. Par nitration de la mésidine de Hœchst nous avons obtenu un produit fondant toujours trop bas, ce qui provient sans doute d'une petite quantité de nitropseudocumidine; par recristallisations répétées, ou par distillation à la vapeur d'eau, suivie de deux ou trois cristallisations, on peut élever le point de fusion à 73°—74°. Nous avons préféré purifier le dérivé acétylé et nitrer ce dernier. On acétyle avec de l'anhydride acétique en solution d'acide acétique glaciale, à froid la plus grande partie de l'acétylmésidine cristallise, on la recristallise deux ou trois fois de l'alcool ordinaire, puis on la nitre en solution sulfurique en-dessous de 0°, afin d'éviter la formation d'une trop grande quantité de binitromésidine. On saponifie en ajoutant une partie d'eau à quatre parties du mélange de la nitration et en chauffant jusqu'à 175°; entre 165° et 175° la solution devient brune et on sent l'acide acétique, on verse sur la glace, on sépare par filtration d'une certaine quantité de dinitromésidine, les eaux-mères contiennent le sulfate de la nitromésidine fusible à 73°—74°.

¹⁾ B. XXIV, 570.

Formation de l'indazol.

A. En solution chlorhydrique.

Nous avons fait deux essais avec un gramme de nitromésidine en mesurant l'azote dégagé, ils ont donné les résultats suivants :

I. V — 138 ^{cc}	II. V — 137,5 ^{cc} d'azote
t — 22 ⁰	t — 24 ⁰
H — 743 ^{mm}	H — 743 ^{mm}

ce qui correspond à 98,2 % et 97,5 %,

en moyenne 97,85 % de base transformée en nitromésitol, il peut donc y avoir de l'indazol, mais nous n'avons pas pu l'isoler. Pourtant la question n'est pas résolue, car ayant opéré avec 2 g seulement, nous avons pu manquer 2 à 3 % d'indazol, c'est-à-dire 0,04 g à 0,06 g. —

B. En solution acétique.

5 g de nitromésidine ont été diazotés comme d'habitude, [25 g HCl, 150 g H₂O, 27,5 Na NO₂ ¹/₁, Volume = 1000^{cc}] et naturalisés par l'acétate de sodium (40 g). En chauffant le diazo il se forme un produit rouge goudronneux et de l'indazol qui cristallise de la solution filtrée, on obtient ainsi 0,62 g d'indazol fondant à 178⁰—180⁰, il ne contient point de mésitol, car le point de fusion ne s'élève pas par un traitement à la potasse et à l'acide carbonique. L'alcool extrait du produit rouge une certaine quantité d'indazol goudronneux.

Nous avons essayé de former l'indazol dans une solution d'alcool dilué, afin de hausser le rendement et nous avons constaté qu'il se forme dans ces conditions du nitromésitylène avec une grande facilité.

Nous avons diazoté quatre fois un gramme de nitromésidine et porté le volume à 60^{cc}, et nous avons ajouté successivement 25^{cc}, 20^{cc}, 15^{cc} et 10^{cc} d'alcool ordinaire. On chauffe lentement au bain-marie, dans les deux premiers essais il se forme du nitromésitylène à côté de l'indazol et la décomposition du diazo est assez rapide, dans les quatre essais il se

forme un goudron rouge qui se solidifie peu à peu à froid, les résultats sont les suivants :

25 ^{cc}	0,38 g	F. P.:	170 ⁰ —180 ⁰
20 ^{cc}	0,34 g	»	200 ⁰ —225 ⁰
15 ^{cc}	0,31 g	»	205 ⁰ —225 ⁰
10 ^{cc}	0,18 g	»	210 ⁰ —230 ⁰

Plus il y a d'alcool, plus le rendement est grand, mais l'indazol n'est pas pur. D'après les points de fusion nous devons nous trouver en présence de deux isomères, aussi avons-nous fractionné par extraction à l'eau bouillante, on obtient les fractions suivantes :

1. F. P.: 178⁰—179⁰
2. » 178⁰—179⁰
3. » 179⁰—189⁰

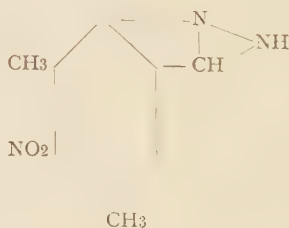
Il n'y a donc pas deux isomères ici. —

Un essai, fait avec 5 g de nitromésidine dans les conditions de l'essai avec 15 g d'alcool, a donné 1,37 g d'un indazol que nous avons extrait successivement à l'eau bouillante :

1. F. P.: 175⁰
2. » 177⁰—178⁰
3. » 179⁰—180⁰ une petite quantité fond vers 190⁰
4. » 180⁰—220⁰ (très peu)

Nous n'avons par ces essais pas pu prouver avec certitude la formation des deux isomères l'un à côté de l'autre, mais en opérant avec de plus grandes quantités peut-être pourra-t-on les isoler.

Quelle constitution a cet indazol? D'après le point de fusion, le plus probable est la constitution de l'indazol de M. Grandmougin, donc :

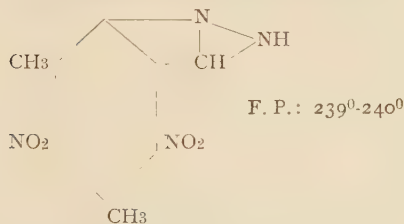


Par analogie avec la formation des deux indazols précédents, l'indazol de cette constitution a le plus de chance de se former. Pour établir expérimentalement sa constitution, on se heurterait à de grandes difficultés. —

Le 4.6-diméthyl-5-nitroindazol cristallise de l'eau en aiguilles soyeuses légèrement jaunâtres, mais il y est très difficilement soluble. La solubilité dans les différents dissolvants est celle de la série C. Il fond à 180° — 181° , mais pas très nettement.

0,0653 g donnèrent	V — 13^{cc} d'azote
	t — 25°
	H — 745^{mm}
Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	Trouvé
21,99 %	21,76 %

14. 4.6-Diméthyl-3.5-dinitroindazol.



Nous avons préparé la binitromésidine par binitration de l'acétylmésidine en solution sulfurique à une température de 5° en moyenne. On saponifie le dérivé acétylé comme l'acétylnitromésidine, la saponification a lieu ici vers 130° à 145° . La dinitromésidine fond à 193° — 195° .

Pour diazoter cette base, on dissout 1 g dans 30 g d'acide sulfurique concentré, on y ajoute 25 à 30 g d'eau et on refroidit la solution, le sulfate blanc se précipite en petits cristaux, puis on diazote avec un excès de nitrite normal.

Ici nous ne pouvons pas mesurer l'azote dégagé comme dans les cas précédents, vu l'excès d'acide nitreux, l'azote contient du protoxyde d'azote (NO) qui n'est pas absorbé par

la potasse caustique. Le diazo est étendu d'eau et chauffé comme d'habitude; la solution se colore en rouge, puis il se forme un précipité brun qui devient finalement jaune, tandis que la solution redevient incolore. On peut chauffer très vite ou verser le diazo dans l'eau bouillante, chauffer en solution acétique ou en solution neutre, les résultats sont les mêmes.

Un essai fait avec 1 g diazoté dans les conditions indiquées et chauffé en cinq à dix minutes au bouillon (le volume à 150 °c) a donné 0,82 g de ce corps jaune, qui est l'indazol impur. L'alcool le dissout trop facilement pour pouvoir servir à le purifier, de l'alcool dilué il se sépare à l'état goudronneux. Nous l'avons dissout dans la benzine, où il est difficilement soluble, et reprécipité par l'acide chlorhydrique gazeux sec, on filtre le chlorhydrate et cristallise l'indazol de l'alcool ordinaire, mais ce mode de purification exige une grande quantité de benzine et il faut ensuite plusieurs fois cristalliser de l'alcool en présence de noir animal. Nous avons trouvé un meilleur agent dans l'alcool méthylique, au bout de trois ou quatre cristallisations en présence de noir animal, l'indazol est tout à fait pur.

Le rendement (50 à 60 %) donné dans la série E est approximatif, nous n'avons pas essayé de l'établir quantitativement.

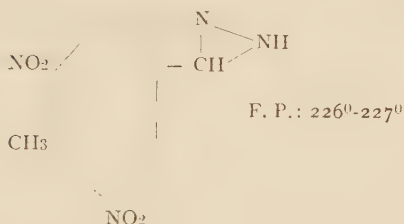
Le 4.6-diméthyl-3.5-dinitroindazol cristallise de l'alcool ordinaire ou de l'alcool méthylique en petits cristaux blanc-jaunâtre, il est excessivement facilement soluble dans l'acétone et l'acide acétique, facilement soluble dans l'éther, difficilement soluble dans la benzine et tout à fait insoluble dans la ligroïne et dans l'eau. Sa solution dans les alcalis est celle de tous les nitroindazols. Il fond à 239°-240°.

I. 0,2656 g donnèrent 0,4452 g d'acide carbonique
et 0,0899 g d'eau.

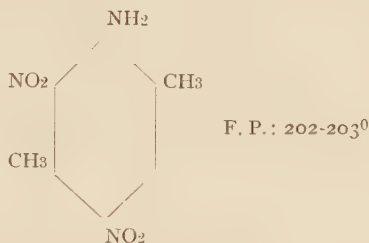
II. 0,1391 g » V — 29,9 °c d'azote.
 t — 23°.
 H — 746 mm.

		Calculé pour $C_9H_5N_4O_4$	Trouvé
I.	C	45,76 %	45,71 %
	H	3,39 »	3,76 »
II.	N	23,73 »	23,77 »

15. 5-Méthyl-4,6-dinitroindazol.



MM. Noelling et Geissmann ¹⁾ ont préparé la binitro-p-xylidine



en remplaçant un groupe nitro par un groupe amido dans le trinitro-p-xylène fusible à 139°-140° par ébullition avec l'ammoniaque alcoolique pendant 3 jours au bain-marie; il faut donc cinq jours pour préparer cette binitroxylidine, attendu que la nitration nécessite un chauffage de 16 heures. Nous nous sommes demandé si une binitration de la paraxylidine ou de son dérivé acétylé ne mènerait pas au même résultat tout en raccourcissant de beaucoup la durée de l'opération.

L'acétyl-p-xylidine a été binitrée et saponifiée comme l'acétylmésidine, la saponification a lieu entre 110° et 120°.

¹⁾ B. XIX, 145.

On recristallise de l'alcool dans lequel la binitro-p-xylidine est très difficilement soluble; elle fond à 204° - 205° . La binitro-p-xylidine de MM. Noelting et Geissmann fond à 202° - 203° , c'est donc le même dérivé binitré.

La binitro-p-xylidine ayant un nitro en ortho et l'autre en para est très peu basique; pour la diazoter, nous avons dissout 1 g dans 30 g d'acide sulfurique concentré, cette solution est additionnée de 10^{cc} d'eau, si l'on ajoute plus d'eau, la base se précipite immédiatement; en y faisant couler environ 10^{cc} de nitrite normal, la base se diazote entièrement.

De même que pour la binitromésidine, il est impossible de mesurer ici l'azote dégagé, du reste il s'en dégage peu, l'indazol se précipite en jaune clair, le rendement brut est de 0,76 g; on peut chauffer très vite ou verser le diazo dans l'eau bouillante, le rendement reste le même.

L'indazol est parfaitement insoluble dans l'eau et très difficilement dans l'alcool, il est pur au bout de deux à trois cristallisations de ce dissolvant en présence de noir animal.

Le rendement exact n'a pas été établi, n'offrant pas un intérêt particulier; mais contrairement à ce qui a lieu dans le cas de la dinitromésidine, il ne semble pas se former des produits secondaires, de sorte que nous avons admis 70 % de rendement.

Le 5-méthyl-4.6-dinitroindazol cristallise de l'alcool en petits cristaux d'un blanc légèrement verdâtre, il y est très difficilement soluble, de même que dans l'éther et la benzine il est tout à fait insoluble dans la ligroïne et dans l'eau et excessivement facilement soluble dans l'acide acétique et dans l'acétone. La couleur de sa solution dans les alcalis caustiques est jaune, ce qui constitue une exception parmi les nitroindazols. Il fond à 226° - 227° .

I. 0,1246 g donnèrent 0 2378 g d'acide carbonique
et 0,0403 g d'eau.

II. 0,1444 g » V — $32,4^{\text{cc}}$ d'azote.
t — 20° .
H — 746^{mm} .

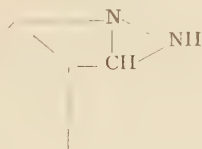
		Calculé pour $C_8H_6N_4O_4$	Trouvé
I.	C	51,63 %	52,05 %
	H	3,04 »	2,91 »
II.	N	25,19 »	25,22 »

RÉSUMÉ

Les nouveaux corps décrits dans ce travail sont les suivants :

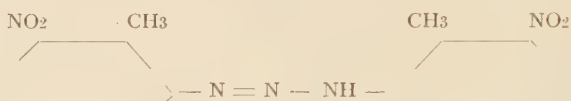
1. Le métanitroindazol ¹⁾ (3)	F. P. : 201 ⁰ -202 ⁰
2. L'acétylmétanitroindazol (3)	» 143 ⁰ -144 ⁰
3. Le 4-méthyl-3-nitroindazol	» 178 ⁰ -179 ⁰
4. » 5-méthyl-3-nitroindazol	» 206 ⁰ -207 ⁰
5. » 6-méthyl-3-nitroindazol	» 222,5 ⁰
6. » 4.6-dibrome-3-nitroindazol	» 204 ⁰ -205 ⁰
7. » 4-méthyl-5-nitroindazol	» 173 ⁰ -174 ⁰
8. » 6-méthyl-5-nitroindazol	» 175 ⁰ -176 ⁰
9. » 4.6-diméthyl-5-nitroindazol	» 180 ⁰ -181 ⁰
10. » paranitroindazol	» 208 ⁰
11. » 5-méthyl-p-nitroindazol	» 231 ⁰ -232 ⁰
12. » 5-méthyl-4.6-dinitroindazol	» 226 ⁰ -227 ⁰
13. » 4.6-diméthyl-3.5-dinitroindazol	» 239 ⁰ -240 ⁰
14. » 3.5-dibrome-o-nitrotoluène [CH ₃ =I]	» 66 ⁰ -67 ⁰
15. La 4.6-dibrome-3-nitro-o-toluidine [NH ₂ =I]	» 103 ⁰ -104 ⁰

¹⁾ La nomenclature a été faite en donnant à l'indazol-type la formule :

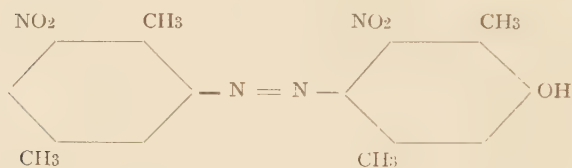


16. La 2,6-dibrome-3-nitro-p-toluidine [$\text{NH}_2=1$] F. P.: 81^0-82^0

17. Le diortho-dinitro-diazoamido-o-toluène. » 191^0



18. » nitro-p-xylène-azo-nitro-p-xylénol . » 226^0-227^0



19. L'o-crésoldisazo-o-toluène » 146^0-147^0

